



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

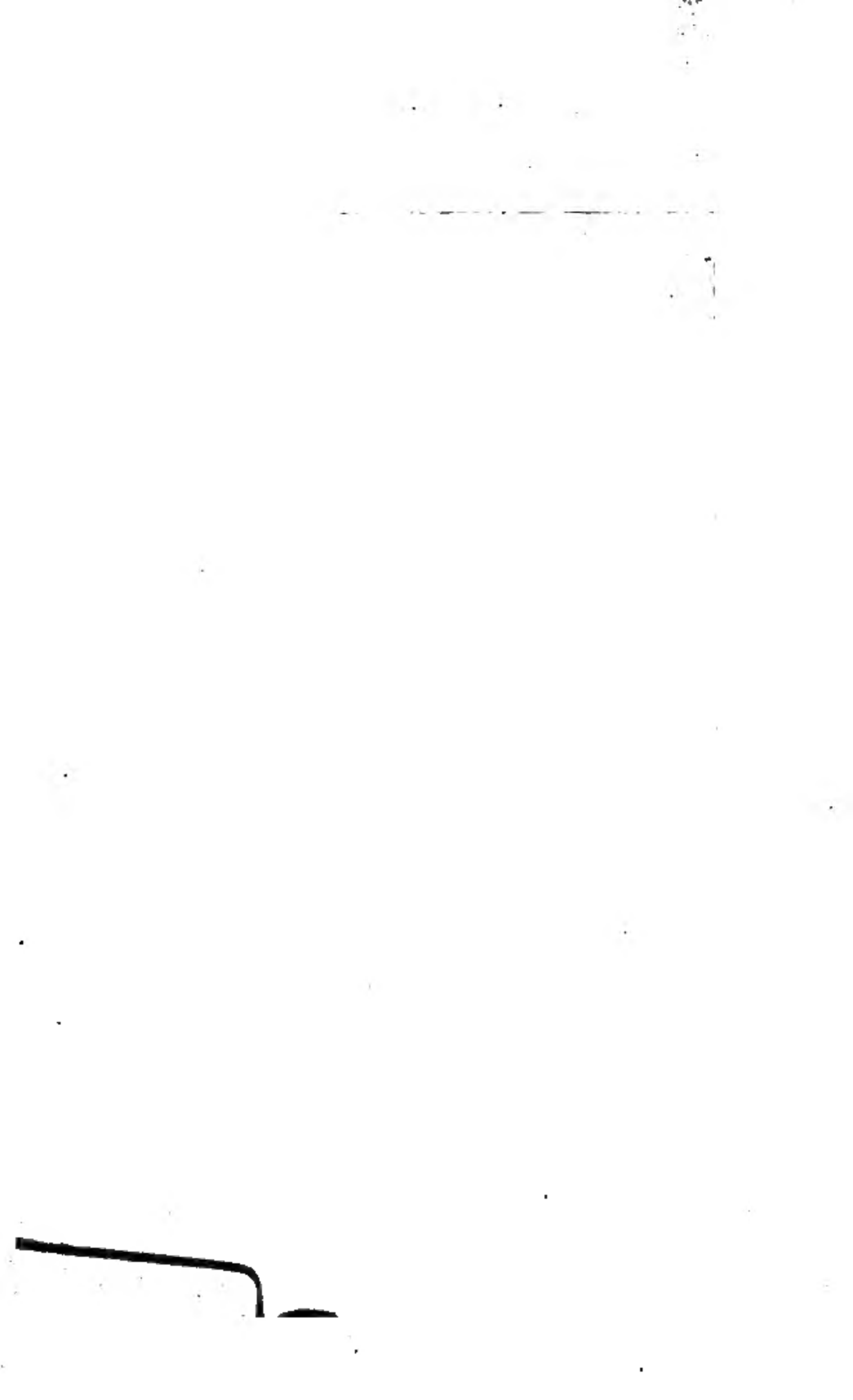
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





QI  
1  
J2





# **Jahres - Bericht**

über

die Fortschritte

der

**physischen Wissenschaften;**

von

**Jacob Berzelius.**

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,  
den 31. März 1836.

---

**Im Deutschen herausgegeben**

von

**F. Wöhler.**

*Sechszehnter Jahrgang.*

---

**Tübingen,  
bei Heinrich Laupp.  
1837.**

Journal - 1891

1891

Physiologie

Journal

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

# I n h a l t.

## *Physik und unorganische Chemie.*

	Seite
<i>Licht.</i>	
Ampère's Ideen über Schall, Licht und Wärme	1
Prismatisches Farbenbild von electricen Funken	7
Versuche über die Dispersion der Farben	8
Gesetz für das Cosinus-Quadrat der Intensität des polarisirten Lichts, geleitet durch Krystalle von doppelter Brechung	9
Circular-Polarisation	9
Optische Verhältnisse in Krystallen	10
Photometrie	11
Verschiedenheiten in der Lage der chemischen Strahlen im prismatischen Farbenbilde, nach der verschiedenen Substanz, woraus das Prisma besteht	12
Licht bei Krystallisationen	13
<i>Wärme.</i>	
Mathematische Theorie derselben	14
Strahlende Wärme, Versuche von Melloni	15
Versuche von Forbes	21
Fernere Versuche von Melloni	22
Eigenschaft der Wärme, zwischen erhitzten Körpern Repulsion zu bewirken	23
Specifische Wärme der Gase	24
Thermometer für niedrige Temperaturen	25
<i>Electricität.</i>	
Schnelligkeit derselben	25
Leitung der Electricität	28
Faraday's 8te, 9te und 10te Fortsetzung der electricen Versuche	29
Versuche von Matteucci	37
Versuche über die Existenz der Contacts-Electricität	38
Neuer electro-chemischer Apparat von Becquerel	38
Vertheilungszustand der Electricität	41
Apparate, um in sehr kleinen Zwischenräumen die hydroelectriche Kette zu öffnen und zu schließen	41
Electriche Tension von Braunstein im Wasser	42
<i>Magneto-electrische Verhältnisse.</i>	
Apparate	43
Gesetze für den Einfluss der magnetischen Polarität auf eine Spirale, welche genähert oder entfernt wird	45
Electromagnete zu practischen Zwecken	47
Theorie der magnetischen Polarität	47
Geschmolzenes Eisen ist nicht polarisch	48



	Seite
	48
	48
<i>Erdmagne-</i>	50
<i>tismus.</i>	51
<i>Allgemeine</i>	53
<i>physikalische</i>	54
<i>Verhältnisse.</i>	54
	55
	56
	57
	58
	63
	64
	65
<i>Metalloide</i>	66
<i>und ihre</i>	
<i>binären Ver-</i>	68
<i>bindungen.</i>	68
	70
	72
	72
	74
	74
	76
	78
	80
	81
	83
	83
	84
	85
	87
	88
	89
	89
	90
	90
<i>Metalle.</i>	92
	93
	93
	94
	95
<i>Alkalibilden-</i>	97
<i>de Metalle.</i>	98
<i>Electronega-</i>	99
<i>tive Metalle.</i>	101
	101

	Seite
<b>Schwefelarsenik</b>	102
<i>Selen.</i> Abscheidung desselben aus Schwefelkies und Trennung von Tellur	102
<i>Wolfram.</i> Blaues Oxyd und rothes Chlorid	103
<b>Titan in hessischer Tiegelmassae</b>	105
<i>Electropositive Metalle.</i> Iridium und Osmium	105
Platin, auf nassem Wege reducirt	106
Trennung des Platins von Iridium	107
Platinoxyd-Natron	107
Platinoxyd-Kalkerde	108
<i>Kupfer.</i> Chemische Prüfung seiner Anwendbarkeit zum Schiffbeschlag	109
<i>Blei.</i> Superoxyd desselben	110
Bereitung des Zinnesquioxids	110
Goldpurpur	111
Isomerische Modificationen des Zinnoxids	111
<i>Kobalt.</i> Oxyde desselben	112
Oxydaloxyde	114
Höheres Kobaltoxyd	115
Kobaltsäure existirt wahrscheinlich nicht	118
Nickeloxyd	119
<i>Mangan.</i> Hydrat seines Superoxyds	119
<i>Eisen.</i> Legirung desselben mit Kupfer	119
Eisenoxydoxydul	120
<i>Salze im Allgemeinen.</i> Relative Verwandtschaft verschiedener Basen zur Salzsäure und Salpetersäure	121
Krystallwasser in schwefelsauren Salzen	122
Siedepunkte verschiedener Salzlösungen	123
Bildung großer Krystalle	125
Eigne Klasse von Ammoniakverbindungen	126
Kaliumeisencyanid mit metallischem Eisen	129
Salze, gebildet von der aus schwefliger Säure und Stickoxyd zusammengesetzten Säure	129
Silicate	131
Kohlensaures Kali und Natron	132
Uebermangansaures Kali	133
Neutrales kohlensaures Ammoniak	133
Krystallisation des Kochsalzes	134
Kohlensaure Kalkerde mit Wasser	135
Salze der Yttererde	136
Thonerdesalze	140
Oxalsaures Manganoxydul	140
Doppelsalze von Zinkoxyd mit Ammoniak	141
Jodzink mit Salpeter	142
Neues Cyaneisenkalium	143
Schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd mit Stickoxydgas	143
Oxalsaures Eisenoxydul und oxalsaures Kupferoxyd	144
Borsaures Kobaltoxydul als blaue Farbe	144
Kobaltsalze	144
Oxalsaures Nickeloxydul und sein Verhalten zum Ammoniak	148

	Seite
Doppelte Doppelsalze von Talkerde und den Oxyden des Zinks, Nickels, Eisens und Kupfers	149
Chemische Verbindung des Chlotblei's mit Schwefelblei	150
Basisches salpetersaures Bleioxyd	150
Hydrocarbonat von Bleioxyd	151
Wohlfeilere Bereitungsmethode des Zinnchlorids	152
Chlorsilber	153
Jodpalladium	153
Jodiridium	154
Cyantitan	154
Pulvis Algarothi	155
<i>Chemische Analysen.</i> Neue Art die Silicate zu analysiren	156
Verschiedene Scheidungsmethoden von Persoz	157
Kobalt und Mangan zu scheiden	159
Silberprobirung auf nassem Wege	159
Scheidung des Palladiums von Kupfer	160
Einfache Analyse der Platinerze	160
Scheidung des Eisenoxyds von Phosphorsäure	162
Leichtes Reductionsmittel für metallische Gifte	162
Kohlenoxydgas als Reductionsmittel bei chemischen Versuchen	162
Chlorometrie	163

## *Mineralogie.*

	Neue Berechnung der Zusammensetzungsformeln der Silicate	165
<i>Neue Mineralien.</i>	Kupferantimonglanz	166
	Neue Verbindung des Schwefelantimons mit Schwefelblei	167
	Nickelwismuthglanz	168
	Dréelith	168
	Wichtyn	169
<i>Bekannte Mineralien.</i>	Diamanten in Nordafrika	170
	Platinsand in Ava	170
	Gediegen Iridium	171
	Kupferblüthe	171
	Hydromagnesit	171
	Serpentinkrystalle	172
	Thonarten	172
	Opale	173
	Bleigummi	173
	Feldspath. Zwillingskrystalle desselben	174
	Künstlicher Feldspath	174
	Zersetzung des Feldspaths durch Wasser bei hoher Temperatur und hohem Druck	174
	Natronspodumen	174
	Asbest	175
	Chloritspath	176
	Phenakit	177
	Cymophan	177
	Epidot-Gabbro	177



	Seite
	177
	178
	178
	179
	179
	179
	180
	182
	183
	184
<i>Mineralien</i>	184
<i>organischen</i>	185
<i>Ursprungs.</i>	185
	186
	186
	186
	<i>Pflanzenchemie.</i>
<i>Pflanzenphy-</i>	189
<i>siologie.</i>	189
	191
<i>Pflanzen-</i>	
<i>säuren.</i>	192
	193
	194
	195
	196
	198
	198
	200
	201
<i>Pflanzenba-</i>	202
<i>sen.</i>	204
	205
	205
	205
	207
	208
	208
<i>Indifferente</i>	209
<i>Pflanzen-</i>	212
<i>stoffe.</i>	212
	214
	220
	222
	223
	223
	223

	Seite
<i>Flüchtige Oele. Analysen</i>	224
Stearopten der Veilchenwurzel	224
Stearopten der Alantwurzel	224
Reinigung des Terpentins	224
Krystallisirte Substanz aus Bergamottöl	225
Stearopten aus <i>Trifolium melilotus</i>	227
Coumarin	228
Betulin	229
Stearopten aus <i>Cochlearia majalis</i>	229
Flüchtiges Oel und Stearopten aus <i>Narcissus Tacetta</i>	229
Braunes Oel aus Jonquillen	231
Stearopten aus <i>Primula</i>	231
Electronegatives flüchtiges Oel in <i>Spiraea Ulmaria</i>	232
Bittermandelwasser	242
Benzimid	245
Vermeintliche Isolirung des Benzoyls	248
Oel aus der Rinde von <i>Prunus Padus</i>	251
Senföl	251
Fermentöl	254
<i>Harze.</i> Copaivabalsam	255
Harz von Tannen und Fichten	255
Harz aus <i>Arbol à brea</i>	256
Gummi lacca	257
Krystallisirte Substanz aus Guejac	258
Caoutchouc	258
<i>Farbstoffe.</i> Farbe der Blumen	259
Farbstoffe der Krappwurzel	262
Krapppurpur	263
Krapproth	265
Krapporange	266
Krappgelb	267
Alizarin	268
Orcin	269
Smilacin	270
Smilacin in China nova	270
Narcein. Courbe's Versuche	272
Meconin	272
Producte der Behandlung des Meconins mit Chlor	272
Narcein. Pelletier's Versuche	275
Pseudomorphin	276
Salicin	278
Phloridzin	279
Primulin	281
Quassin	282
Cornin	283
Schillerstoff (Aesculin)	283
Mosobitter aus <i>Cetraria islandica</i>	287
Berberin	288
Bittere Substanz der Rhabarberwurzel	291
Viscin	292
<i>Gährungs-</i> Prüfung des Biers	294

## IX

	Seite
<i>Producte.</i> Verhalten des Alkohols bei Entladung der electrischen Säule	295
Alkohol mit Kalium	296
Weinschwefelsäuren	298
Weinchlorwasserstoffsäure	301
Weinarseniksäure	302
Xanthogensäure	302
Bromal	306
Korksäureäther	308
Aldehyd	308
Aldehydsäure	315
Öel des ölbildenden Gases. Chloräther	317
Bromäther	318
Jodäther	319
Essigchlorür, Essigbromür und Essigjodür	321
<i>Producte der trocknen Destillation.</i> Holzäther	324
Holzätherfluorür	324
Holzätherschwefelsaure Salze	325
Holzäthermercaptopan	326
Benzin	327
Chlorbenzin	327
Chlorbenzid	328
Brombenzin und Brombenzid	329
Korksäure, destillirt mit Kalkerde	331
Bernsteinsäure, destillirt mit Kalkerde	331
Stärke, Zucker und Gummi destillirt mit Kalkerde	332
Metaceton	333
Destillation von Harz mit und ohne Kalkerde	334
Resinein	334
Resinon	335
Resineon	335
Camphor, mit Kalkerde destillirt	336
Camphron	336
Kreosot	337
Destillation des Caoutchoucs	337
Öel aus Braunkohlentheer	348
Naphthalin und seine Verbindungen mit Salzbildern	348
Hydrochlorate de Chloronaphthalase (d. i. flüssiges Chlor-naphthalin)	349
Chloronaphthalase	351
Hydrochlorate de Chloronaphthalèse (d. i. festes Chlor-naphthalin)	352
Chloronaphthalèse	352
Parachloronaphthalèse	353
Perchloronaphthalèse	354
Chloronaphthalosc	355
Bromnaphthalase	356
Bromnaphthalèse	357
Nitronaphthalase	361
Nitronaphthalèse	364
Paranaphthalèse	365



<i>Produkte der</i>	Petroleum	Seite 366
<i>Zerstörung</i>	Blut in einem Torfmoore	368
<i>organischer</i>	Baregin	370
<i>Substanzen</i>	Pflanzenanalysen	370
<i>unter der</i>		
<i>Erde.</i>		

## *Thierchemie.*

Gehirn	371
Blut. Mehrere Farbstoffe desselben	372
Subrubrin	376
Weißes Blut	376
Blut aus der Vena portae	377
Thierische Wärme	378
Magensaft von Hunden	378
Speichel	382
Secretion der Nase beim Schnupfen	383
Nasenconcremente	384
Lungenstein	384
Grauer Staar eines Bären	384
Creatin	384
Harn, diabetischer	386
Harnbenzoësäure in diabetischem Harn	386
Harnsteine von Menschen aus kohlensaurer Talkerde	386
Gallensteine	387
Gallensteine bei Insecten	387
Frauenmilch	388
Castoreum	388
Sperma Ceti	389
Cantharidin	390
Analyse der Blaps obtusa	391
Analyse der Taenia cucurbitina	391
Brom und Kupfer in Spongia usta	391
Aufbewahrung von Thierstoffen	392

## *Geologie.*

Äsar und Gerölle	393
Grünstein und Grünstein-Porphyr	397
Einwirkung der Gebirgsarten auf einander, in ihren Berührungsflächen	401
Kohlensaure Talkerde in vulkanischen Gebirgsarten	402
Erdbeben. Ursache derselben	403
Erdstöße in Norwegen und Schweden	403
Temperatur im Innern der Erde	404
Temperatur-Verschiedenheit der Erde auf beiden Seiten des Aequators	407
Vermuthung über die Bildung der Steinkohlen. Erdpech-See auf Trinidad	407
Fossiles Holz von ungewöhnlicher Zusammensetzung	408
Analyse von fossilen Knochen und Schuppen	408
Niveau des Caspischen Meeres	409

## *Physik und unorganische Chemie.*

Seitdem es sich herausgestellt hat, dass die Undulations-Theorie die Erscheinungen des Lichts und alle seine verwickelten Verhältnisse vollständiger erklärt, als die Emanations-Theorie, und seitdem es factisch beweisbar geworden ist, dass der Schall in einer Undulation besteht, ist es für die speculative Physik eine interessante Aufgabe geworden, die Verschiedenheit der Undulationen, welche von unserem Ohr als Schall, unserem Auge als Licht, und unserem Gefühl als Wärme aufgefasst werden, zu ergründen. Wäre es unserem Forschungsvermögen auch nicht gegeben, darüber jemals zur Gewissheit zu kommen, so werden Versuche darüber, besonders wenn sie von Männern mit mehr als gewöhnlichem Scharfsinn unternommen werden, doch immer von grossem Interesse sein. Ein solcher Versuch ist von Ampère \*) gemacht worden. Dieser Versuch enthält eine so klare und nüchterne Corpuscular-Ansicht, dass ich ihn mit seinen eigenen Worten anführen zu müssen glaube. »Der Grundsatz,« sagt er, »von dem ich ausgehe, besteht in der Unterscheidung, welche ich bereits vor längerer Zeit zwischen Partikeln, Molecülen und Ato-

Ampère's  
Ideen über  
Schall, Licht  
und Wärme.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 432.

men nachzuweisen gesucht habe. Partikel nenne ich einen unendlich kleinen Theil von einem Körper, der mit dem ganzen gleichartig ist, so daß die Partikeln von einem festen Körper fest, von einer Flüssigkeit flüssig, und von einem Gas gasförmig sind. Die Partikeln bestehen aus Molecülen, welche in einer bestimmten Entfernung von einander gehalten werden, die abhängig ist: 1) von dem, was auf diesem Abstände von der attractiven und repulsiven Kraft eines jeden Atoms übrig bleibt; 2) von der Repulsion, welche durch die Vibration des zwischen sie gelagerten Aethers entsteht; 3) von der Attraction, die im geraden Verhältniß zur Masse, und im umgekehrten der Quadrate der Abstände steht. Molecüle nenne ich eine Gruppe von Atomen, welche unter sich entfernt gehalten werden durch die attractiven und repulsiven Kräfte eines jeden einzelnen Atoms, von denen ich annehme, daß sie in dem Grade die anderen überwiegen, daß diese im Vergleich mit jenen als beinahe unmerklich zu betrachten sind. Was ich Atome nenne, sind die materiellen Punkte, von welchen diese attractiven und repulsiven Kräfte ausgehen.

»Aus dieser Definition von Molecülen und Atomen folgt, daß das Molecül starr ist, der Körper, welchem es angehört, mag übrigens fest, flüssig oder gasförmig sein; und daß die Molecüle eine polyëdrische Gestalt haben, in welcher ihre Atome, oder doch gewisse ihrer Atome, die Ecken einnehmen. Und dieß sind die polyëdrischen Formen, welche von den Krystallographen primitive Formen genannt werden.«

»Ich nehme an, daß, wenn Körper aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen, und umgekehrt, übergehen, die Molecüle nur sich einander

nähern oder von einander entfernen, indem sie aus einem Zustande von Gleichgewicht zwischen den Kräften, welche den wechselseitigen Abstand derselben bestimmen, in einen anderen übergehen; aber ich glaube, daß, bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand, zwei oder mehrere von diesen Molecülen sich zusammenlegen, um mehr zusammengesetzte Molecüle zu bilden.

»Die mechanischen Kräfte können nur die Partikel von einander trennen. Die Kraft, welche durch die Vibrationen der Atome entsteht, kann in einem festen Körper die mehr zusammengesetzten Molecüle in einfachere Molecüle trennen, d. h. in solche, welche in einer Flüssigkeit oder in einem Gas existiren. Diese letzteren Molecüle können nur durch chemische Kräfte weiter zersetzt werden. So wird z. B. beim Abbrennen eines Gemisches von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum. Sauerstoffgas, woraus 2 Volumen Wassergas entstehen, jedes Molecül von Sauerstoff in zwei getheilt, und die Atome in diesen zwei halben Molecülen vereinigen sich für jede Hälfte mit einem Molecül Wasserstoff, um ein Molecül Wasser zu bilden.

»Diese Theilung der Molecüle durch chemische Kräfte folgt aus dem Satze, dessen Prinzipien ich an einer anderen Stelle entwickelt habe; daß, in gleichen Volumen eines jeden Gases eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten ist, wenn sie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen werden.

»In Betreff der Atome, glaube ich, daß die einzige Eigenschaft, die ihnen mit einiger Sicherheit beigelegt werden kann, ihre vollkommene Untheilbarkeit ist; wenn auch der Raum in's Unendliche theilbar ist, so dürfte es doch schwerlich die Materie sein; und wenn man sich die Theilung bis auf die

Atome denkt; so bezieht sich alle fernere Theilung nur auf den Raum, welcher sich zwischen ihnen befindet.»

»Unter Voraussetzung eines solchen Verhältnisses mache ich einen Unterschied zwischen den Vibrationen der Molecüle und denen der Atome. Bei den ersteren vibriren die Molecüle in Masse, während dessen sie sich wechselweise nähern oder von einander entfernen; so daß, es mögen die Molecüle auf diese Weise vibriren oder ruhen, die Atome in einem jeden Molecül vibriren könnten; und sie vibriren in der That immer, während sie sich nähern und von einander entfernen, ohne dennoch aufzuhören Bestandtheile desselben Molecüls zu sein. Diese letzteren Vibrationen nenne ich die Vibrationen der Atome.»

»Die Vibrationen der Molecüle und deren Fortbewegung durch umgebende Media sind es nun, welche, meiner Ansicht nach, den Schall ausmachen; und die durch den Aether fortbewegten Vibrationen der Atome sind es, welche sich als Licht und Wärme darstellen.»

»Da Vibration nicht anders statt haben kann, als bei einem beständigen Gleichgewichtszustande zwischen zwei Kräften in entgegengesetzter Richtung, so setzen die Vibrationen der Atome nothwendig das Dasein einer repulsiven und einer attractiven Kraft voraus, welche mit einander ins Gleichgewicht kommen, und zwischen zwei Atomen in der Art thätig sind, daß ein beständiges Gleichgewicht zwischen diesen beiden Kräften möglich ist; was aber wieder voraussetzt, daß die Repulsivkraft mit den Aenderungen im Abstände zu- und abnimmt, und zwar in einem schnelleren Verhältnisse, als die Attractivkraft! Uebrigens kann man diese beiden entgegengesetzten

Kräfte auf eine einzige reduciren, deren mathematische Bezeichnung zwei Ausdrücke von entgegengesetzten Zeichen enthält, wovon das eine der attractiven, und das andere der repulsiven Kraft entspricht. Außerdem ist es klar, daß es von dem Augenblick an, wo man die Erscheinungen der Wärme aus Vibrationen erklärt, widersprechend sein würde, der Wärme die Repulsivkraft der Atome beizulegen, welche zu deren Vibration erforderlich ist. »

Ampère geht dann über zu einer Vergleichung der Zurückprallung des Schalles zwischen ungleich tönenden Körpern und der strahlenden Wärme, in welcher Beziehung ich mich begnüge, auf die Abhandlung zu verweisen. Wie die gebundene Wärme nach dieser theoretischen Ansicht zu erklären sei, hat Ampère unberührt gelassen.

Auf eine analoge Weise hat Falbot \*) das bekannte Phänomen zu erklären versucht, daß die Flamme des aus dem Knallgasgebläse ausströmenden Gemenges von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas beinahe nicht leuchtet, daß sie aber hineingehaltene Körper, besonders unschmelzbare, wie z. B. ein Stück Kalkerde, in die intensivste Gluth versetzt, welche den ganzen Raum erleuchtet und vom Auge kaum ertragen wird. Diesen Versuch kann man auf eine einfache Weise anstellen. Man taucht Papier in ein lösliches Kalksalz, schneidet dann davon einen feinen Streifen ab, und verbrennt diesen in der Flamme einer Spirituslampe, bis nur noch eine zarte Kalkrinde übrig geblieben ist; dann zieht man den Docht in der Lampe so weit hinein, daß nur noch eine kleine Flamme von kaum der Größe einer Erbse übrig bleibt, die an einem dunklen Ort wohl gese-

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 113.

hen werden kann, die aber nicht die Gegenstände erleuchtet. Bringt man nun etwas von jener Kalkrinde in die Spitze der Flamme, so wird sie so leuchtend, daß man in einiger Entfernung eine nicht allzu feine Schrift mit Leichtigkeit lesen kann. Es ist klar, daß die Bedingung für dieses Licht in der Flamme liegt, daß sie aber dieses Licht vor der Hinzukunft eines festen Körpers nicht hervorzubringen vermochte, was in der Sprache der angeführten Theorie heißt, daß in der Flamme bloß solche Vibrationen statt fanden, welche eine erhöhte Temperatur bewirken und Wärme ausmachen, die aber den festen Körper in andere Vibrationen versetzen, welche Licht hervorbringen. Dabei ist es gewiß nicht erforderlich, fügt Talbot hinzu, daß die Lichtvibrationen notwendig von Wärmevibrationen begleitet seien; es ist denkbar, daß die Lichtvibrationen ohne diese entstehen können, wie z. B. das Licht, welches von verschiedenen künstlichen Phosphoren entwickelt wird. Talbot dehnt jedoch darüber seine Speculationen etwas weiter aus, als vielleicht das zu erklärende Phänomen veranlaßt. Er nimmt nämlich an, daß das Sonnenlicht, beim Durchgang durch ein Gas, nicht nur Vibrationen in dem Aether, womit das Gas durchdrungen ist, hervorbringe, sondern auch die Atome des Gases in Vibrationen versetze, dem zufolge das Licht ein Gemische von Chlorgas und Wasserstoffgas dadurch entzünde, daß die Atome durch die Vibration einander so nahe kommen, daß deren chemische Verwandtschaft in Wirksamkeit gesetzt werde, was jedoch eine Ausdehnung in den Vibrationen voraussetzen würde, welche schwerlich begriffen werden kann, wenn auch die Vibration der Atome, durch die Vibration des Aethers, sollte bewirkt werden

können, ohne daß sie als Licht oder Wärme bemerkbar würde. Aber er geht noch weiter, und wendet diese Atom-Vibrationen zur Erklärung der Licht-Absorption an, welche im Farbenbilde des Prisma's statt findet, wenn man das Licht durch Jodgas (Jahresb. 1835, p. 6.) hindurchgehen läßt, wo sie sich durch die Entstehung häufiger schwarzer Linien im Farbenbilde bemerkbar macht. Er nimmt an, daß die ungleichen, gefärbten Lichtarten ungleich ausgedehnte Atom-Vibrationen hervorbringen, wodurch die Atome abwechselnd in entgegengesetzter Richtung vibriren, und wechselseitig ihre Bewegungen aufheben würden. Wenn aber auch hierin sonst keine Unrichtigkeit läge, so ist es doch eine offenbare Verwechslung der Aether-Vibrationen mit den Atom-Vibrationen, da wohl nur angenommen werden kann, daß es in diesem Falle die letzteren sind, welche auf das Auge wirken, aber nicht die Aether-Vibrationen; denn in dem letztern Falle würde das Gas zu dem Licht, welches dasselbe durchfährt, noch ein eignes Licht hinzufügen, weil es der Mangel an diesem Lichte wäre, welcher sich in den schwarzen Rändern zu erkennen gibt.

Wheatstone \*) hat über die Beschaffenheit des prismatischen Farbenbildes, welches von dem magneto-electrischen Funken erhalten wird, Versuche angestellt. Es hat, wie das vom Sonnenlicht, die sieben Hauptfarben, die aber durch dunkle Zwischenräume unter sich getrennt sind, und wie sieben gefärbte neben einander liegende Linien aussehen. Der Versuch wurde auf die Weise angestellt, daß der Funken zwischen einem geschmolzenen Metalle, z. B. Quecksilber, Zinn, Blei, Zink,

Prismatisches  
Farbenbild  
vom electri-  
schen Fun-  
ken.

\*) L'Institut, No. 151. p. 364.



Cadmium, und dem einen der, um den Magnet gewundenen, seideumspunnenen Dräthe genommen wurde. Dabei zeigte das Farbenbild des Funkens, bei Anwendung verschiedener Metalle, so bestimmte Verschiedenheiten in der Farbe der gefärbten Linien, in der relativen Stellung und Anzahl, daß man auf diese Weise leicht erkennen konnte, welches geschmolzene Metall angewendet wurde. Der Funken einer electrischen Säule gab unter gleichen Umständen Farbenbilder von stets gleicher Beschaffenheit. Aus der Verschiedenheit, welche hier aus der Anwendung verschiedener geschmolzener Metalle zu resultiren scheint, zieht Wheatstone den Schluß, daß das electrische Licht eigentlich nichts anderes sei, als eine Portion der von einem der beiden Leiter losgerissenen und in einen Zustand von Erhitzung (Ignition, nicht Verbrennung) versetzten Materie, wofür er darin eine Bestätigung zu finden glaubte, daß die Phänomene dieselben blieben, es mochte der Funken in sauerstoffgasfreien Gasarten oder in der Torricellischen Leere gezogen werden. Hier könnte man jedoch fragen, welcher Leiter Theile zur Erhitzung für die starke Erleuchtung abgebe, die von Blitzen entsteht, welche zwischen verschiedenen Theilen von Gewitterwolken gehen. Schwerlich wird man sagen können, daß dies glühendes Wasser sei.

Versuche  
über die Dis-  
persion der  
Farben.

Amici \*) hat verschiedene Versuche über die Dispersion der Farben in Vergrößerungsgläsern, deren einzelne Gläser aus ein und derselben Glassorte verfertigt sind, angestellt, und hat nachgewiesen, was schon vor ihm nicht ganz unbekannt war, daß achromatische Vergrößerungsgläser auch dann erbal-

---

\*) Poggend. Annal. XXXV. 609.

ten werden können, wenn die verschiedenen geschliffenen Gläser darin von derselben Glassorte gemacht worden sind.

Arago \*) hat durch verschiedene wichtige und beweisende Versuche, in Betreff welcher ich aber auf die Abhandlung verweisen muss, folgendes Gesetz dargelegt: »Wenn man einen Strahl polarisirten Lichts rechtwinklich durch eine Krystallscheibe, deren Hauptschnitt mit der Polarisations-Ebene des einfallenden Strahls irgend einen Winkel macht, hindurchgehen lässt, so ist die Lichtmenge, welche in den gewöhnlichen Strahl übergeht, proportional dem Quadrat des Cosinus von dem Winkel, welchen der Hauptschnitt des Krystalls mit der Polarisations-Ebene des einfallenden Strahls macht, und das übrige bildet den aussergewöhnlichen Strahl.« Arago hat für dieses Verhältniss Beweise zu finden gesucht, um es zu Vergleichen von Lichtmengen, d. h. als ein photometrisches Prinzip, anzuwenden, und hat auf diese Weise versucht, z. B. die relative Lichtmenge von verschiedenen Fixsternen zu bestimmen.

Gesetz für die Intensität des polarisirten Lichts, welches durch Krystalle von doppelter Brechung geleitet wird.

Ueber die sogenannte Circular-Polarisation, wozu die Brechung des Lichts in gefärbten Figuren beim Durchgange durch schnell abgekühltes Spiegelglas gehört, hat Dove \*\*) eine große Menge aufklärender Versuche angestellt, und zugleich ein eigenes Instrument beschrieben, um damit sowohl diese, als auch mehrere andere Polarisations-Versuche anzustellen; aber die Natur dieses Gegenstandes ist von der Art, dass ich mich mit der bloßen Hinweisung auf diese verdienstvolle Arbeit begnügen muss.

Circular-Polarisation.

\*) Poggend. Annal. XXXV. 444.

\*\*) A. u. O. pag. 579 u. 596.

Optische  
Verhältnisse  
in Krystallen.

Das Verhalten der Licht-Portion, welche von der Oberfläche eines polarisirten Krystalls zurückprallt, ist von M' Cullagh <sup>1)</sup>, und das sonderbare Strahlenbrechungs-Phänomen in dem oxalsäuren Chromoxyd-Kali, dessen ich bereits im Jahresb. 1835, p. 9<sup>1</sup>, erwähnt habe, ist von Brewster <sup>2)</sup> näher studirt worden. Neumann <sup>3)</sup> hat die optischen Eigenschaften des hemiprismatischen Krystallsystems, und Müller <sup>4)</sup> die isochromatischen krummen Linien in den einaxigen Krystallen, so wie die optischen Eigenschaften des ameisensauren Kupferoxyds studirt.

Für die Lichterscheinungen, welche nach der Betrachtung eines stark erleuchteten Gegenstandes im Auge zurückbleiben, für die dabei vorkommenden accidentellen Farben, für die Wirkung der Nebeneinanderlagerung einzelner Farben u. s. w., hat Plateau <sup>5)</sup> eine auf Versuche gegründete Theorie aufzustellen versucht. Diese Theorie, welcher eine Kritik der über denselben Gegenstand von Jurin, Scherffer, De Godart, Darwin, Prieur und Brewster versuchten Theorien vorangeht, lautet in der Kürze folgendermaßen: »Wenn die Netzhaut dem Einfluß der Strahlen einer gewissen Farbe ausgesetzt ist, so widersteht sie diesem Einfluß, und strebt mit einer zunehmenden Anstrengung in ihren normalen Zustand zurückzukommen. Wenn sie dann von der einwirkenden Ursache schnell befreit wird, so kommt sie durch eine oscillirende Bewegung

1) L'Institut, No. 130. p. 358.

2) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 436.

3) Poggend. Annal. XXXV. 81.

4) A. a. O. pag. 95 u. 472.

5) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 337.

wieder in den normalen Zustand, die um so stärker ist, je länger der Eindruck war, eine Bewegung, durch welche der Eindruck zuerst aus einem positiven Zustande in einen negativen übergeht \*), und hierauf zwischen diesen mehr oder weniger regelmäßig, aber abnehmend, zu oscilliren fortfährt, indem er sich bisweilen beschränkt, abwechselnd zu erscheinen und zu verschwinden, bisweilen aus dem negativen in den positiven Zustand überzugehen. Die Zeit, welche zwischen dem Augenblick, wo die Netzhaut von dem Eindruck des gefärbten Gegenstandes befreit wird, und dem, wo der zurückbleibende Eindruck zum negativen Zustande übergeht, verläuft, macht das aus, was er die Dauer des Eindrucks auf der Netzhaut nennt; die negativen Bewegungen des Eindrucks bringen das Phänomen der accidentellen Farben hervor.

Plateau \*\*) hat ferner das von Talbot Photometrie. (Jahresb. 1835, p. 10.) aufgestellte photometrische Prinzip verschiedenen Versuchen unterworfen, welche dessen Anwendbarkeit in vielen Fällen darlegen. Das von Talbot angewandte Factum selbst wird nach Plateau als wissenschaftliches Prinzip auf folgende Weise ausgedrückt: »Wenn ein erleuchteter Gegenstand mit regelmäßigen Intermissionen von so kurzer Dauer aufs Auge wirkt, daß ihn

---

\*) Als ein interessantes Beispiel von diesem negativen Zustande dürfte folgendes, von Adams (Lond. and Ed. Ph. Mag. V. 373.) angeführte Factum dienen: Nachdem er eine Weile recht aufmerksam einen 70 Fufs hohen Wasserfall betrachtet hatte, richtete er zufällig die Augen auf eine steile Klippe, welche ihm dann  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Secunde lang sich in einer eben so schnell aufsteigenden Bewegung zu befinden schien, als die des Wassers herabstürzend war.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 457.

das Auge nicht mehr unterscheiden kann, sondern einen zusammenhängenden Eindruck erhält, so wird die scheinbare Klarheit des Gegenstandes in dem Verhältnisse geschwächt, in welcher die Summe der Sichtbarkeits- und Intermissions-Zeiten zur Sichtbarkeitszeit steht. Anstatt den erleuchteten Gegenstand in Kreisen von größerem oder geringerem Durchmesser sich bewegen zu lassen, betrachtet ihn Plateau durch eine Scheibe, welche regelmäßig in ausgeschnittene und in undurchsichtige Abschnitte getheilt ist, während die Scheibe mit einer solchen Schnelligkeit um ihre Axe gedreht wird, daß der Gegenstand einen ununterbrochenen Eindruck auf die Netzhaut verursacht.

Steinheil \*) hat zur Bestimmung der Lichtstärke der Fixsterne ein photometrisches Instrument erfunden und beschrieben, ein Gegenstand, der indessen gänzlich in das Gebiet des astronomischen Jahresberichts gehört.

Verschiedenheiten in der Lage der chemischen Strahlen im prismatischen Farbenbilde, nach der verschiedenen Substanz, woraus das Prisma besteht.

Bekanntlich hat die Substanz, woraus ein Prisma besteht, einen bedeutenden Einfluß auf die Art, wie das Wärme-Spectrum relativ zu dem gefärbten Spectrum ausfällt. Dieselbe Beobachtung hat Helmholtz \*\*) auch in Beziehung auf die Strahlen gemacht, welche chemisch wirken, und deren intensivste, oder doch wenigstens für uns am leichtesten bemerkbare Theile gewöhnlich in das violette Licht fallen. Er überzog Papier mit Chlorsilber, das mit ein wenig Gummiwasser angerührt war, und untersuchte sein Verhalten in den, durch Prismen aus verschiedenen Substanzen hervorgebrachten Farbenbildern; dabei fand er nicht allein, daß die Lage des Maximums

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 644.

\*\*) Baumgartner's Zeitschrift, III. 336.

der Einwirkung verschieden war, sondern dafs auch die Zeit, welche zur Hervorbringung einer sichtbaren Wirkung erfordert wurde, variierte. Bei einem mit Alkohol oder Wasser gefüllten Prisma von Glas war die Zeit beinahe Null, war aber 12 bis 13 Minuten, wenn es mit Terpentinöl oder Zimmtöl gefüllt war; bei Anwendung eines Prismas von Flintglas war sie 2'3, und von Kronglas 1'5. Das Maximum lag bei Anwendung von Alkohol an dem Blau, bei Wasser mitten im Violetten, und bei Zimmtöl 23 Linien ausserhalb dem violetten Ende.

H. Rose \*) hat über die bei der Krystallisation von Salzen zuweilen eintretende Funkenerscheinung eine Untersuchung bekannt gemacht. Beim schwefelsauren Kali und Fluornatrium ist dieses Phänomen bekannt. Die Bedingungen aber, unter welchen es statt findet, sind nicht so erforscht worden, dafs die Erscheinung willkürlich hervorgebracht werden könnte. Rose hat nun einen dritten Körper gefunden, welcher dieselbe zeigt, nämlich die arsenige Säure. Man mufs hierzu die auswählen, welche sich noch in ihrem glasartigen Zustand erhalten hat, dieselbe im Kochen in Salzsäure bis zur Sättigung auflösen, und die Lösung langsam abkühlen lassen. Dann schiefst die Säure allmählig in kleinen, klaren, octaëdrischen Krystallen an, und jeder Krystall, welcher sich abzusetzen anfängt, gibt einen klaren glänzenden Funken, welcher jedoch nur an einem dunklen Ort bemerkbar ist. Schüttelt man das Gefafs, worin die Lösung enthalten ist, so entsteht auf einmal eine solche Menge glänzender Punkte, dafs das Zimmer erleuchtet wird. Oft, wenn die Abkühlung sehr langsam geschieht, kann man noch

Licht bei  
Krystallisa-  
tionen.

\*) Poggend. Annal. XXXV. 481.

nach 2 und 3 Tagen Spuren von Funken sehen. Ist die Lösung einmal auskrystallisirt, und wird sie zur Wiederauflösung der Säure gekocht, so entsteht das Phänomen aufs Neue, wiewohl bei weitem nicht so lebhaft, als das erste Mal. Wendet man dagegen zur Auflösung in Salzsäure eine solche arsenige Säure an, die bereits in den milchweißen, porcellanartigen Zustand übergegangen ist, so sieht man bei der Auskrystallisirung entweder gar keine oder höchst unbedeutende Zeichen von Licht. Rose erklärt dies so, daß das Licht eine Folge des Uebergangs der aufgelösten glasartigen Säure im Krystallisationsmomente zu einer anderen isomerischen Modification, nämlich der milchweißen porcellanartigen sei, in welcher sich die octaëdrischen Krystalle befinden; ein Umstand, der jedoch nicht als völlig entschieden betrachtet werden kann. Seitdem hat mir Rose privatim mitgetheilt, daß das Phänomen beliebig auch mit schwefelsaurem Kali hervorgebracht werden kann, wenn man es mit einem gleichen Atomgewicht schwefelsauren Natrons zusammenschmilzt, und nach einigen Stunden von dem gepulverten Salz eine in der Siedhitze gesättigte Lösung macht, die man so langsam, wie möglich, abkühlen läßt. So glückt es immer, die funkelnde Krystallisation damit hervorzubringen; hat man aber das Salz nach der Zusammenschmelzung 12 Stunden liegen lassen, bevor es aufgelöst wird, so läßt sich das Lichtphänomen damit nicht mehr hervorbringen.

Wärme.  
Mathematische Theorie  
derselben.

... Poisson's Arbeit: Théorie mathématique de la chaleur, welche ich im letzten Jahresberichte, p. 50, anzeigte, ist nun herausgekommen \*). Die Umstände, welche in Betreff der Wärme darin ab-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 71.

gehandelt werden, sind: 1) die Gesetze für die strahlende Wärme; 2) die Gesetze für die Abkühlung von Körpern, welche auf allen Punkten eine gleiche Temperatur haben; 3) die Fortpflanzung der Wärme in der inneren Masse fester und flüssiger Körper; 4) die Fortpflanzung der Wärme auf der Oberfläche eines Körpers irgend einer Gestalt; 5) über Integrale von Gleichungen partieller Differenzen; 6) über die Art, willkürliche Functionen durch Reihen periodischer Quantitäten auszudrücken; 7) über die Vertheilung der Wärme in einem Stab von sehr geringer Dicke; 8) über die Vertheilung der Wärme in kugelförmigen Körpern; 9) über die Vertheilung der Wärme in Körpern im Allgemeinen, und besonders in einer gleichartigen Kugel, welche von Anfang an auf eine oder die andere Weise erhitzt ist; 10) über die Fortpflanzung der Wärme im Innern der Erde und auf deren Oberfläche. Diese wichtige Arbeit verdient die größte Aufmerksamkeit, und hat, wenn auch die Ansichten des Verfassers nicht von Allen gebilligt werden, doch gewiß der Lehre von der Wärme eine höhere Entwicklung gegeben, als irgend ein früherer Versuch. Beim Abschnitt der Geologie konnte ich auf einige Schlüsse in Betreff der Temperatur der Erde zurück, welche Poisson aus seinen Speculationen ziehen zu können glaubt.

Melloni \*) hat seine interessanten Versuche über strahlende Wärme, welche in drei der vorhergehenden Jahresberichte bereits mitgetheilt worden sind, fortgesetzt. Die vorhergehenden bezogen sich auf die Refractionen der Wärme beim Durchgang durch diathermane Körper. Diese Fortsetzung

Strahlende  
Wärme.  
Versuche von  
Melloni.

\*) L'Institut, No. 120. p. 356.



beschäftigt sich mit der Reflection der Wärmestralen. Bekanntlich ist Kochsalz derjenige Körper, welcher mehr Wärmestralen, als irgend ein anderer, durch sich hindurchgehen läßt. Melloni hat sie zu 0,923 von der auffallenden Menge bestimmt. Das Fehlende, was also 0,077 ausmacht, wird von der Oberfläche des Salzes zurückgeworfen und wird nicht absorhirt. Er beweist dieses daraus, daß die Dicke der Kochsalzschicht keine Verminderung in den durchgehenden Strahlen bewirkt, daß aber, wenn dieselben Schichten vorher in zwei oder drei vertheilt, und die Wärmestralen dann einzeln hindurchgeleitet werden, für jede neue Schicht 0,077 von 1,000 der darauf gefallenen Quantität verloren geht. Wenn dagegen die Verminderung durch Absorption, oder durch Zerstörung der Strahlen in der Masse des diathermanen Körpers geschieht, so bleibt am Ende eine gewisse Quantität von Strahlen übrig, welche nicht weiter durch die Dicke vermindert werden, und was daher hier verloren geht, kann nur die Folge einer Reflection von der Oberfläche sein. Durch Versuche, die er mit verschiedenen andern, mehr oder weniger diathermanen Körpern anstellte, hat er gefunden, daß die Reflection der Wärmestralen ganz dieselbe ist, nämlich 0,077. Dies ist jedoch in der Hauptsache göltig, wenn die Richtung der Strahlen perpendicular auf die brechende Oberfläche ist. In Betreff des Einflusses der Richtung auf die Vermehrung der Reflection, fand er, daß eine Neigung von  $30^{\circ}$  bis  $35^{\circ}$  um den Perpendikel keine Veränderung in der reflectirten Menge bewirkt, und bei einem Einfallswinkel, welcher noch mehr abweicht, wird die Reflection zwar größer, jedoch nicht bedeutend. Die Reflection von athermanen Körpern, d. h. solchen, welche keine strahlende

lende Wärme durchlassen, ist viel größer; so ist z. B. die von der Oberfläche des polirten Messings 11,3 Mal so groß, als die von der Oberfläche eines geschliffenen Bergkrystalls. Auch von der Oberfläche des Messings wird die Quantität der Reflection wenig verändert bei Winkeln, welche zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$  liegen, so daß die Variation kaum 4 oder 5 Procent übersteigt. Daraus folgt wieder, daß die Reflection der Wärmestrahlen von concaven Metallspiegeln, in der Absicht sie zu concentriren, weit unvollkommener ist, als die, welche durch Brechung in einer Linse von Steinsalz geschieht, welche letztere sich zu der ersteren ungefähr verhält, wie 9:5.

Melloni \*) hat es ferner durch seine Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, daß, wenn auch Licht und Wärme nichts anderes sind, als Vibrationen, wie es Ampère in seiner vorhin angeführten Theorie wahrscheinlich zu machen gesucht hat, diese Vibrationen doch von mehr wesentlich verschiedenen Modificationen sein müssen, als diese Theorie anzunehmen scheint. Ich werde nun mit Melloni's eignen Worten das Resultat dieser Versuche anführen:

»Wenn man mit einem Prisma von Steinsalz ein Farbenbild vom Sonnenlicht hervorbringt, und die Temperatur eines jeden gefärbten Streifens mißt, so findet man, daß diese von dem violetten, am meisten gebrochenen Ende an bis zu dem rothen zunimmt, aber noch darüber hinaus zunimmt, wo keine leuchtenden Strahlen hinfallen, in einer Entfernung von dem rothen Ende, -ungefähr von derselben Breite, wie die Entfernung von diesem zu dem gelben. Von da nimmt sie sehr schnell ab,

---

\*) L'Institut, No. 137. p. 411.

so daß auf einem Abstand, welcher von dem rothen Ende an ein Drittel der Länge des leuchtenden Farbenbildes beträgt, keine Wärmestrahlen mehr entdeckt werden können.«

„Man weiß, daß die Undulationen in dem Aether um so mehr unterbrochen werden, je kürzer sie sind. In dem dunklen Theile des Wärmespectrums sind nur Wärme-Undulationen, welche sich in dem Grade verkürzen, als sie sich dem rothen Ende nähern; und je weiter man dann in das leuchtende Spectrum eingeht, um so mehr werden sie in beständigem Zunehmen bis zu dem rothen Ende verkürzt. Aber in der Theorie über die Identität dieser Undulationen (der leuchtenden und wärmenden) entsteht jede Farbe aus einer Undulation, welche zugleich wärmend und leuchtend ist.«

„Wenn man nun einen jeden Theil des Spectrums durch eine, zwischen zwei Glasscheiben eingeschlossene, 2 bis 3 Millimeter dicke Lage von Wasser hindurchgehen läßt, und die Temperatur der durchgegangenen Strahlen untersucht, so findet man, daß sich das Maximum der Temperatur, gleichwie die äußersten Grenzen für die Wärmestrahlen, dem rothen Ende genähert hat, welche Annäherung um so größer wird, je dicker die Wasserschicht ist, so daß bei einer Dicke von 4 Millimetern das Maximum der Temperatur schon in das Rothe fällt, und man durch Vergrößerung der Dicke der Wasserschicht das Maximum allmählig durch alle Theile von Roth, Rothgelb und Gelb bis zum Anfang von Grün führen kann, wozu aber eine 300 Millimeter starke Wasserschicht erfordert wird. Das Ende des Wärmespectrums ist dann dem rothen Ende des leuchtenden Spectrums viel näher, hat dieses aber dennoch nicht erreicht. Dasselbe Verhältniß trifft, wie-

wohl in- weniger ausgedehntem Grade, ein, wenn man Glasscheiben von ungleicher Dicke anwendet; aber in jeder Hinsicht bleibt bei diesen Versuchen das leuchtende Spectrum und das Verhältniß zwischen den ungleichen Theilen desselben unverändert, weil das Medium, durch welches die Strahlen gehen, vollkommen durchsichtig ist. Wenn man aber statt einer Scheibe von ungefärbtem Glas eine Scheibe von gefärbtem nimmt, so wird das leuchtende Spectrum gänzlich verändert. Bedient man sich z. B. des mit Kobalt blau gefärbten Glases, so verschwindet aus dem Spectrum das Rothgelbe, ein großer Theil vom Grünen und von der Mitte des Rothen, so daß das Spectrum eine Reihenfolge von mehr oder weniger leuchtenden Zonen von ungleicher Breite und zwischen gelagerten dunklen Zwischenräumen vorstellt. Ein schön violettes Glas zerstört z. B. das Rothgelbe und Gelbe, und läßt auf der einen Seite bloß das Rothe, und auf der andern Seite das Dunkelblaue und Hellblaue. Ein rothes Glas hebt mit Ausnahme des Rothen fast alle andern Farben auf.

»Betrachtet man das Verhältniß zwischen den Wärmestrahlen und den auf eine so bizarre Weise aus abwechselnden dunklen und gefärbten Räumen gepaarten Zonen, so findet man zwar die Intensität der Wärme nach der Beschaffenheit des zwischengelegten Glases vermindert, aber das Maximum der Temperatur behält fast seine ursprüngliche Lage in dem dunklen Raum außerhalb dem Rothen, und auf beiden Seiten davon nimmt die Temperatur sehr regelmäßig ab, so daß die Intensität der Wärme, ungeachtet der Dazwischenkunft von gefärbtem Glas, sich von dem violetten Ende bis zu dem rothen doch in beständiger Zunahme befindet, während die

**Intensität des Lichts unregelmässigen Veränderungen unterliegt, welche die eine Zone das eine Mal mehr, und das andere Mal weniger leuchtend machen, als die zunächst folgende.«**

**»Lassen wir dann unberücksichtigt, was in dem dunklen Theile vorgeht, und richten wir unser Augenmerk bloß auf den Verlauf des Sichtbaren des Normal-Spectrums, wo jede leuchtende Zone von einer wärmenden von gleicher Refrangibilität begleitet wird, so beobachten wir auf der einen Seite farblose Media, welche auf die leuchtenden Strahlen keinen Einfluss haben, aber das Intensitäts-Verhältniß bei den sie begleitenden wärmenden gänzlich verändern, und auf der anderen Seite gefärbte Media, welche die relative Intensität der leuchtenden Strahlen ganz und gar verändern, ohne aber eine Aenderung in der Regelmässigkeit des Verhältnisses, welches unter den sie begleitenden wärmenden Strahlen statt findet, zu bewirken.«**

**»Wenn nun Licht und Wärme von einerlei Art Aether-Undulationen hervorgebracht werden, so würde folgen, daß eine Verminderung der Intensität eines gewissen Strahls von einfachem Licht einer proportionalen Verminderung der Intensität eines Wärmestrahls von gleicher Refrangibilität entsprechen werde. Aber nun findet man, daß die Intensitäts-Variationen, welche in beiden durch das Dazwischenkommen gewisser gefärbter oder ungefärbter Media hervorgebracht werden, nicht allein ausserhalb des sichtbaren Spectrums einander nicht entsprechend sind, sondern daß sie sogar bisweilen in entgegengesetzter Richtung gehen. Daher müssen wohl Licht und strahlende Wärme unmittelbar aus zwei verschiedenen Ursachen entstehen.«**

**»Wird dieses zugegeben, so ist die vollständige**

**Trennung des Lichts und der Wärme leicht möglich.** Diese Trennung glückt auch eben so gut mit Sonnenlicht, wie mit Licht aus irdischen Quellen, und geht auf eine sehr einfache Weise zu; indem man nämlich die Strahlen durch diaphane Media geben läßt, welche alle Wärmestrahlen einsaugen, ohne viel von den leuchtenden Strahlen wegzunehmen. Und dieses gelingt mit Wasser und mit Glas, welches mit Kupferoxyd grün gefärbt ist. Das wärme-freie Licht, welches durch dieses System hervor- kommt, fällt ins Blaugrüne, wiewohl es viel gelbes Licht enthält. Es gibt durch das empfindlich- ste Thermoscop nicht das geringste Zei- chen von Wärme zu erkennen, auch nicht, wenn es mit einem Brennglase concentrirt, und dadurch so intensiv wie das Sonnen- licht geworden ist.«

Forbes \*) hat mit eben solchen Apparaten, Versuche von  
Forbes. wie sie Melloni gebraucht, verschiedene Versuche über die strahlende Wärme angestellt. Seine ersten Versuche hatten zum Zweck, auszumitteln, ob das Mondlicht von Wärmestrahlen begleitet werde; als er zu dessen Concentrirung eine Polygonal-Linse an- wandte, welche das Mondlicht 3000 Mal verstärkte, konnte er keine bemerkbare Abweichung der Mag- netnadel eines Thermoscops finden, woraus er fol- gert, daß, wenn das Mondlicht auch nicht absolut frei von strahlender Wärme sei, sie doch nicht zu- reichen könnte, um das Thermometer um  $\frac{1}{10000}$  eines Centesimal-Grades steigen zu machen.

Forbes hat ferner den Einfluß von Turma- linscheiben auf strahlende Wärme untersucht, und gefunden, daß, obgleich sie, wie auch Melloni

---

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 134. 205. 284 u. 366.

(Jahresb. 1836, p. 54.) angegeben hat, unter den gewöhnlichen Umständen davon nicht polarisirt wird, doch eine solche Vorrichtung getroffen werden kann, daß eine Polarisation bemerklich wird, wiewohl der aufsergewöhnliche Strahl jedenfalls ein bedeutend geringerer Theil von den auffallenden Wärmestrahlen wird, als bei der Polarisation des Lichts. Der Versuch gelang am besten, als Forbes zwei kleine Säulen von 10 zusammengelegten Glimmerblättchen so gegen einander stellte, daß sie Lichtstrahlen polarisirten. Wenn der polarisirte Licht-Antheil 89 ausmachte, so betrug er von den Wärmestrahlen von einer Argandschen Lampe 29, von der Alkoholflamme 36, von glühendem Platin 40, von Messing, bis zu einer nicht leuchtenden Temperatur von  $366^{\circ}$  erhitzt, 22, und von Wasser nahe am Siedepunkt 6. Außerdem brachte Forbes sowohl Doppelbrechung als Depolarisation der Wärmestrahlen hervor. Im Uebrigen geht er von seinen Versuchen zu einer Berechnungsart der Wärme-Undulationen über, in Betreff deren ich auf seine Abhandlung verweisen muß. In einem späteren Aufsätze zeigt Forbes \*) an, daß er Gelegenheit gehabt habe, diese Versuche in Gesellschaft mit Melloni zu wiederholen, und daß dieser sich von ihrer Richtigkeit überzeugt habe.

Fernere Versuche von Melloni.

Hierdurch veranlaßt, hat Melloni \*\*) seine Versuche über die Polarisation der Wärmestrahlen durch Turmaline wieder aufgenommen, und hat gefunden, daß es Fälle gibt, wo die Wärmestrahlen von Turmalinen nicht bemerkbar polarisirt, aber auch andere, wo sie fast vollständig polarisirt werden.

---

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 389.

\*\*) L'Institut, No. 142. p. 25.

Hierbei hat es sich gezeigt, daß sich die Wärmestrahlen nicht alle in demselben Grade polarisiren lassen, und daß die, welche durch eine Scheibe von Alaun gegangen sind, fast ganz polarisirt werden. Ob es übrigens Wärmestrahlen gibt, die nicht polarisirt werden können, oder in welchem Grade die verschiedenen Wärmestrahlen ein verschiedenes Polarisations-Vermögen besitzen, soll der Gegenstand neuer Versuche werden.

In verschiedenen der vorhergehenden Jahresberichte habe ich Versuche angeführt, welche darzulegen schienen, daß die Wärme die Eigenschaft besitzt, eine Repulsion zwischen Körpern hervorzu-  
bringen; daß aber auch mehrere Resultate dieser Versuche aus schwachen, durch die Erwärmung verursachten, Luftströmen erklärt werden könnten. Einen andern Versuch, welcher dieser Art von Unsicherheit nicht unterworfen ist, hat Powell \*) angegeben. Er besteht darin, daß man auf eine flache Glasscheibe eine Linse von solcher Rundung legt, daß um den Ruhepunkt gefärbte Ringe entstehen. Es ist bekannt, daß die Farbenntancen in diesen Ringen durch eine Veränderung in der Dicke der Lage, welche zwischen beiden Glasflächen liegt, auf eine solche Weise geändert werden, daß diese Veränderung in dem Abstände zwischen beiden Glasflächen daraus bestimmt werden kann. Wenn nun eins oder beide Gläser erhitzt werden, so entsteht in den gefärbten Ringen eine solche Veränderung, die anzeigt, daß der Abstand zwischen beiden Gläsern vermehrt, oder umgekehrt, vermindert wird, wenn man beide Gläser erst beobachtet, wenn sie warm sind und sie hierauf abkühlen. Diese Ver-

Eigenschaft der Wärme, zwischen erhitzten Körpern eine Repulsion zu bewirken.

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 636.



änderung ist weit größer, als daß sie eine Folge der Formveränderung sein könnte, welche die Linse durch die Temperatur-Änderung erleidet. Addams \*) hat zur Bestätigung desselben Satzes ein Phänomen bemerkt, welches oft bei chemischen Versuchen beobachtet wird; erhitzt man nämlich ein sehr leichtes Pulver in einem Tiegel, so nimmt es bei einer gewissen Temperatur, anstatt sich in der anfänglichen Lage zu erhalten, eine horizontale Oberfläche an, und geräth in eine Bewegung, die vollkommen der einer Flüssigkeit gleicht; welche Erscheinung bei Erniedrigung der Temperatur wieder aufhört, aber bei Erhöhung derselben wieder zum Vorschein kommt. Sie deutet auf eine unter den kleinsten Theilchen entstandene Repulsion, durch welche sie in einem kleinen Abstand von einander entfernt gehalten werden, und beinahe in dasselbe Verhältniß, wie die kleinsten Theilchen einer Flüssigkeit kommen. Addams wendet dazu die leichte Kieselsäure an, wie sie erhalten wird, wenn man sie aus der Lösung eines Silicats mit einer Säure fällt, wäscht, trocknet und glüht. Auch pulverisirter natürlicher Gyps bewirkt dasselbe Phänomen, wiewohl es bei diesem aus dem Fortgange des Wassers erklärt werden kann, was bei Addams Versuche nicht der Fall ist.

Specifische  
Wärme der  
Gase.

Apjohn \*\*) hat einige Versuche über die specifische Wärme der Gase angestellt, woraus er eine Formel für die Berechnung derselben gefunden zu haben glaubt; sie führt zu dem Resultat, daß die specifische Wärme aller Gase, mit Ausnahme von Wasserstoffgas, bei gleichem Volum dem specifischen

---

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 415.

\*\*) A. a. O. VII. 385.

Gewicht der Gase proportional sei, d. h. alle würden, bei gleichem Gewicht verglichen, eine gleiche specifische Wärme haben. Dieses Resultat, welches mit dem Resultat von Dulong's genauen Versuchen nicht übereinstimmt, wird von Hudson \*) bestritten, welcher in Apjohn's Formel einen Irrthum zu finden glaubt, und dagegen annimmt, daß die Gase bei gleichem Volum eine gleiche specifische Wärme besitzen.

Muncke \*\*) hat über die Ausdehnung des Alkohols und des Schwefelkohlenstoffs durch ungleiche Temperaturen Untersuchungen angestellt, und auf Anlaß derselben den Vorschlag gemacht, zu Thermometern, welche zur Messung hoher Grade von Kälte gebraucht werden sollen, entweder wasserfreien Alkohol, Petroleum oder Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Um sie zu graduiren, bestimmt man daran zuerst den Nullpunkt in Eis, und hierauf mit Hülfe eines richtigen Thermometers  $+10^{\circ}$  und  $-10^{\circ}$ . Ist dies richtig bewerkstelligt, so ist das erstere ein wenig länger als das letztere. Der Abstand von 0 bis  $+10^{\circ}$  wird dann als Einheit genommen, und man trägt auf der Scala unter  $0^{\circ}$  so viele solcher Einheiten auf, als man bedarf, und theilt jede derselben in 10 gleiche Theile. Die Fehler, welche hierbei gemacht werden, sind so klein, daß sie, wie seine hierüber aufgestellte Tabelle ausweist, nicht in Rechnung kommen.

Thermometer  
für niedrige  
Temperaturen.

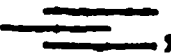

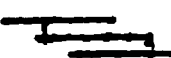
Wheatstone \*\*\*) hat Versuche beschrieben, durch welche die Schnelligkeit, mit der sich elektrische Ströme durch Leiter fortpflanzen, gemessen

Electricität.  
Schnelligkeit  
derselben.

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VIII. 21.

\*\*) St. Petersburg. Acad. Handl. T. II., 1835, p. 483 — 522.

\*\*\*) Poggend. Annal. XXXIV. 464.

wird. Das Resultat, zu welchem er durch diese Versuche gekommen ist, ist so unerwartet, daß ich gern ausführlich angeben zu können wünschte, wie er dazu gelangt ist; ohne Zeichnungen aber ist dieses nicht möglich. Das bei diesen Versuchen angewandte Prinzip besteht darin, daß in einem mit bekannter Schnelligkeit rotirenden Metallspiegel zu gleicher Zeit die drei electricischen Funken betrachtet werden, welche entstehen: 1) durch das Zuleiten der Electricität von der inneren Belegung einer geladenen Flasche zu einem Metalldrath von bekannter größserer Länge, 2) durch das Zuleiten der Electricität von der äußeren Belegung zu dem entgegengesetzten Ende, und 3) in einem Abbruch, mitten an dem Metalldrath. Dieser Metalldrath hatte die Länge einer halben englischen Meile, und war in einen nicht leitenden Rahmen im Zickzack eingespannt; die für das Ueberspringen der Funken bestimmten Punkte hatten eine solche Stellung, daß sie alle drei in dem Spiegel sichtbar werden konnten, und der in der Mitte des Draths überspringende Funken mitten zwischen beiden. Durch die Schnelligkeit der Rotation des Spiegels um seine Axe wurde der Eindruck dieser Funken in 3 parallele Linien verwandelt, welche, im Fall ein auf diese Weise bemerkbarer Unterschied in der Zeit ihres Hervorbrechens statt fand, auf ungleichen Punkten anfangen und endigen mußten. Dabei fand er dann, daß die Linien bei einer geringeren Rotationsschnelligkeit in derselben Ebene aufingen, daß sie aber, wenn die Schnelligkeit bis zu einem gewissen Grade vermehrt wurde, auf folgende Weise gestellt waren: , wenn der Spiegel rechts, und , wenn er links gekehrt wurde; dagegen kamen sie nie so: , wie es hätte geschehen

müssen, wenn nur eine einzige Electricität von dem einen Ende ein, und von dem andern Ende mit einem successiven Zeitunterschied für jeden Funken ausgegangen wäre. Hieraus zieht Wheatstone den Schluss, daß das Verhalten nicht aus dem Durchgange eines einzigen Fluidums erklärt werden könne, sondern zwei voraussetze, welche, ohne bemerkbaren Unterschied der Zeit, in die Enden des Draths eindringen, aber einen Zeitmoment bedürfen, um sich auf halbem Wege zu treffen. Das von ihm aus dem Effecte der Rotationsschnelligkeit berechnete Resultat ist:

1) Die Bewegungsschnelligkeit der Electricität durch einen Kupferdrath übertrifft die des Lichts in dem planetarischen Raum. 2) Die Störung des Gleichgewichts der Electricität in einem, zwischen beide Belegungen einer geladenen Flasche gespannten Kupferdrath geht von beiden Belegungen aus und wird mitten im Bogen aufgehoben. 3) Die Dauer eines electrischen Funkens beträgt nicht ein Milliontheil einer Secunde. (Nach einer ungefähren Berechnung fand er dafür den 1,152,000sten Theil einer Secunde.) 4) Das Auge vermag entschieden Gegenstände aufzufassen, deren Eindruck eine so geringe Dauer hat. Daraus folgt auch, daß wenn man vermittelst des Lichts eines electrischen Funkens eine gemalte Scheibe betrachtet, die mit einer so grossen Schnelligkeit rotirt, daß die Bilder darauf bei gewöhnlichem Lichte nicht sichtbar sein würden, weil die Eindrücke derselben sich im Auge vermischen, die Scheibe still zu stehen scheint, und der gemalte Gegenstand in seiner richtigen Form sichtbar wird; schwingende Saiten scheinen in ihrer gebogenen Stellung zu ruhen; und eine Reihe von Tropfen, welche dem Auge als ein ununterbrochener Strahl

erscheinen, stellen sich als eine Folge getrennter Tropfen dar, weil der Eindruck aller dieser Bilder nur eine so kurze Zeit dauert, daß die Stellung der in Bewegung sich befindenden Körper dabei nicht verändert werden kann.

Leitung der  
Electricität.

Peltier \*) hat durch verschiedene Versuche gezeigt, daß das relative Vermögen der Körper, die Electricität zu leiten, nicht nur auf ihrer Gestalt und Größe beruht, sondern auch auf der Art, wie der electriche Strom erregt worden ist, so daß, bei Vergleichung des Leitungsvermögens verschieden langer Dräthe desselben Metalls, durch welche ein electriche Strom geleitet wird, den man das eine Mal in einem thermo-electrischen Paare von Wismuth und Antimon, ein anderes Mal in einem solchen Paare von Eisen und Zinn, ein drittes Mal in einer hydro-electrischen Säule u. s. w. erregt hat, die verschiedenen Abweichungen der Magnetnadel so beschaffene Verschiedenheiten in der Intensität der durchgehenden Ströme einer jeden dieser verschiedenen Electricitäts-Quellen zu erkennen geben, daß man für die Leichtigkeit, mit welcher die Electricitäten durchgehen, kein allgemeines Gesetz mit einiger Sicherheit daraus ableiten kann, woraus folgt, daß die bis jetzt aus Versuchen abstrahirten Gesetze nicht als allgemeine betrachtet werden können, sondern nur für die angewandte Störungsart des Gleichgewichts der Electricität gelten. — Er hat ferner dargelegt\*\*), daß sehr kleine Veränderungen in dem inneren Molecular-Zustand desselben Metalls auf das Leitungsvermögen Einfluß haben, so daß ein geglätheter Kupferdrath ein besserer Leiter ist, als ein unge-

\*) L'Institut, No. 127. p. 330.

\*\*) A. s. O. No. 113. p. 218.

glüheter, ein weicher Stahl besser leitet, als gehärteter; dabei fand er, daß man bei Untersuchung des, in einem gespannten und an verschiedenen Stellen mit der Flamme einer Lampe successiv erhitzten Kupferdrath entstehenden thermo-electrischen Stromes finde, daß der Drath keinen electricischen Strom hervorbringt, wenn man eine vorher gegläubete Stelle von Neuem erhitzt, daß er aber dieses Vermögen wieder erhält, wenn er gerieben oder ein Paar Mal hin und her gebogen wird. Dieses Verhältniß findet dagegen bei einem Eisendrathe nicht statt.

Faraday hat seine in den vorhergehenden Jahresberichten erwähnten Versuche über die Electricität und mehrere ihrer Verhältnisse fortgesetzt. Im Verlaufe dieses Jahres ist die 8te, 9te und 10te Fortsetzung erschienen.

Faraday's  
8te, 9te und  
10te Fort-  
setzung der  
electricischen  
Versuche.

Die achte Fortsetzung \*) beginnt mit Versuchen, welche zum Zweck haben, darzulegen, daß die electricischen Phänomene in der electricischen Säule, sowohl was ihre Entstehung, als auch ihre Fortsetzung betrifft, nicht in der Berührung der Metalle beruhen, sondern allein nur von der chemischen Wirkung herrühren, von deren Affinitäts-Kraft ihre Intensität abhängt, so wie deren Menge proportional sei der Quantität von Materie, welche sich dabei in chemischer Wirksamkeit befindet. Für diesen Satz hat Faraday eine Menge interessanter Versuche angeführt, welche völlig beweisen, daß es zur hydro-electrischen Wirksamkeit nicht nothwendig sei, daß sich zwei ungleiche Metalle berühren, und er hat gezeigt, daß man mit Anwendung ungleicher Flüssigkeiten einen, von chemischer Wirk-

\*) Poggend. Annal. XXXV. 1 u. 222.

samkeit begleiteten hydro-electrischen Strom hervorbringen kann, wenn jede Seite jedes der beiden Metalle von einer Schicht einer besonderen Flüssigkeit umgeben ist, und daß man auch dem electricischen Strom nach Belieben eine Richtung geben kann, die derjenigen entgegengesetzt ist, welche nach Volta's Theorie für die Säule aus der Contacts-Electricität der Metalle folgt. Ich werde keine Einzelheiten aus diesen Versuchen anführen. Sie sind alle von der Art, daß sie, gleichwie die von Aug. Delarive (Jahresb. 1830.), eben so leicht nach Volta's wie nach Faraday's Theorie erklärt werden, und dieser Umstand beruht darauf, daß Faraday, wie viele Andere, die sich bemüht haben, die chemische Wirksamkeit zum Primum movens für hydro-electrische Ströme zu machen, die Contacts-Electricität, welche zwischen einem flüssigen und einem festen Leiter entsteht, ganz unbeachtet läßt, und also für chemische Wirksamkeit halten, was die Folge von jener ist. Inzwischen hat Faraday deutlich die Meinung ausgesprochen, daß chemische Wirksamkeit und Electricität dieselbe ursprüngliche Kraft sind, was auch ich bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse für die wahrscheinlichste Vorstellung ansehe, bei welchem Ausspruch aber schwer einzusehen ist, welches Gewicht darin liegt, das Dasein einer Electricitäts-Entwicklung durch bloße Berührung zu leugnen, da sie doch eine unmittelbare Folge des Hauptsatzes selbst ist. Die Frage löst sich nämlich dahin auf: Wenn sich zwei Körper, welche chemische Verwandtschaft zu einander haben, berühren, entsteht dann, ohne daß noch Vereinigung statt findet, eine Störung in ihrem electricischen Zustande, oder bleiben sie im vollkommenen electricischen Gleichgewicht

bis zu dem Augenblick, wo die Vereinigung erfolgt? Um zu beweisen, daß alle diejenigen, welche durch directe Versuche die Existenz einer bestimmten Contacts-Electricität gefunden haben, im Irrthum seien, hat Faraday keine Untersuchungen angestellt, er hat also nicht bewiesen, daß Contacts-Electricität nicht statt findet. Meiner Ansicht nach würde dies aber die einzige Weise sein, wie man Faraday's Resultate würde rechtfertigen können, wenn man mit ihm annimmt, daß die electricischen Kräfte und die chemische Verwandtschaft einerlei Naturkraft seien. Betrachtet man sie dagegen als nicht identisch, so bleibt immer die Möglichkeit, das Dasein der Contacts-Electricität zuzugeben, sie aber nicht als die erregende Ursache hydro-electrischer Ströme zu betrachten. Sucht man in Faraday's eignen Versuchen, so findet man, selbst unter denen, welche er für Beweise seines Satzes hält, solche, aus welchen sich eine electricische Tension durch Contacts-Electricität zwischen der Flüssigkeit und den Metallen offenbar ergibt, und wobei Faraday selbst anführt, daß eine chemische Wirkung nicht statt gefunden zu haben scheine. — So gibt Faraday z. B. an, daß wenn ein auf der Oberfläche mit Quecksilber amalgamirter Cylinder von Zink in sehr verdünnte Schwefelsäure gestellt und in einiger Entfernung mit einem weiteren Cylinder von Platin umgeben werde, zwischen dem Zink und der Flüssigkeit noch keine chemische Wirkung entstehe, welche immer sichtbar von einer Entwicklung von Wasserstoffgas begleitet sei; die electricische Tension sei aber so stark, daß wenn die beiden Metalle durch einen an eines derselben festgelötheten Platindrath verbunden würden, der in Quecksilber, das in leitende Verbindung mit dem anderen gesetzt



ist, taucht, ein electrischer Funke ausbreche, und chemische Wirkung in dem Augenblick der Schließung der Kette mit Heftigkeit beginne; worüber Faraday selbst sehr richtig äußert, daß zwischen der Flüssigkeit und dem Zink ein Zustand von electrischer Tension, als erste Wirkung der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff des Wassers, vorausgegangen sein müsse. Damit hat er deutlich die gewöhnliche Theorie der hydro-electrischen Wirkksamkeit ausgesprochen, daß nämlich der Verbindung ein Zustand von Tension vorangehe; aber er scheint sich vorgestellt zu haben, daß sich die Frage in Betreff der Contacts-Electricität nicht weiter als auf feste Körper erstreckt, woraus es erklärbar wird, wie er zu dem Resultat gekommen ist, was er als das Primum movens des electrischen Stroms angegeben hat, und welches seiner eignen Erfahrung widerstreitend ist. Auch äußert er: »Es gibt, meines Erachtens, in der Electricitäts-Lehre keinen wichtigeren Punkt, als den Zustand im Metall und im feuchten Leiter des einfachen hydro-electrischen Paares vor und im Augenblick der Schließung der Kette. Verstünden wir ihn richtig, so würde er uns gewiß den Schlüssel für die Gesetze geben, nach welchem die große Mannigfaltigkeit directer und indirecter hydro-electrischer Anregungen entsteht, und ein neues Feld für Untersuchungen eröffnen.«

Im Verlauf dieser Untersuchung hat Faraday eine Menge von Versuchen angeführt, deren Zweck es ist, den Leser bis zum Uebermaafs zu überzeugen, daß es die chemische Verwandtschaft sei, welche den electrischen Strom bestimmt, welche sich aber alle bei der Annahme einer electrischen Tension durch Contact, sei es der Metalle oder sei es

eins

eins der Metalle mit der Flüssigkeit, a priori voraussetzen lassen. Einige Versuche scheinen vollkommen in Widerspruch zu stehen mit dem Satz, daß chemische Wirksamkeit die Ursache des electrischen Stroms sei; er schmolz z. B. Zinn in einer Uförmigen Röhre, und setzte zwei Platindräthe mit den beiden Enden der Zinnmasse, und alsdann mit einem electro-magnetischen Multiplicator in Verbindung. Als die eine Verbindung zwischen Zinn und Platin in der Absicht erhitzt wurde, um beide mit einander zu vereinigen, so entstand ein thermo-electrischer Strom, welcher, wenn zuletzt die Temperatur erreicht war, bei welcher sich das Platin mit dem Zinn verband, keine solche Verstärkung zeigte, die auf eine Einwirkung der hierbei vor sich gehenden chemischen Verbindung hindeutete.

Mit Bezug auf seine Ansichten über den Vorgang in einem aufgelösten Körper, dessen Bestandtheile durch den electrischen Strom getrennt werden, hielt es Faraday für möglich, daß dies vielleicht einen Einfluss auf polarisirtes Licht, wovon er während des electrischen Stromes durchfahren werde, ausüben könne; allein es war dabei kein Unterschied zu entdecken.

Ferner hat er zu zeigen gesucht, was auch Jedem die Erfahrung lehrt, der sich mit hydro-electrischen Versuchen beschäftigt hat, daß jeder verschiedene Verwandtschaftsgrad, um überwunden zu werden, einen ihm entsprechenden verschiedenen Intensitätsgrad des electrischen Stroms erfordert; und daß zersetzbare flüssige Körper Ströme von geringerer Intensität leiten können, als welche zu ihrer Zersetzung nöthig sind. Hierbei fragt man sich: Was wird dann aus dem Gesetz, das eine gleiche electrische Quantität in der Circulation immer glei-

che Aequivalente trennt? denn es ist klar, daß bei jeder Zersetzung, die einer bestimmten Kraft bedarf, eine gewisse Portion des Stroms übrig bleibt, welcher durch den Verwandtschaftsgrad das Gleichgewicht gehalten wird. Faraday beantwortet diese Frage damit, daß diese Quantität im Verhältniß zu der, welche bei Aufhebung der chemischen Verwandtschaft aufgehe, so gering sei, daß sie bei Versuchen über das Quantitative nicht in Rechnung komme. Aber auch ganz zugegeben, daß die Quantität des electrischen Stromes und der chemischen Zersetzung einander wirklich entsprechend sein muß, so dürfte es doch, sowohl aus dem nun Angeführten, wie aus den von mir im vorigen Jahresberichte gemachten Einwürfen, klar sein, daß jede hydro-electrische Zersetzung von solchen Nebenumständen begleitet werde, daß das gefundene quantitative Zersetzungs-Resultat unmöglich mit dem theoretischen vollkommen übereinstimmen kann.

Faraday hat ferner gezeigt, daß die Amalgamirung der Oberfläche des Zinks auf eine höchst kräftige Weise dazu beiträgt, die Wirksamkeit desselben zu erhöhen, oder, richtiger gesagt, zu vermehren, so daß zur Hervorbringung eines gleichen hydro-electrischen Stroms eine weit geringere Menge vom Zink aufgelöst wird, als wenn man gewöhnliches Zink anwendet. Die Ursache davon liegt darin, daß das Zink-Amalgam eine ebene Lage ohne Grübchen bildet, in welchem sich das Zink in dem Verhältniß, wie es auf der Oberfläche aufgelöst wird, von Innen heraus gleichförmig vertheilt; auf dem gewöhnlichen Zink dagegen, welches ein krystallinisches Gemisch von reinem Zink mit Zink-Blei, Zink-Cadmium, Arsenik-Zink und sogar mit Antimon-Zink ist, entsteht zwischen dem reineren Zink

und diesen electro-negativeren Einmischungen eine unzählige Menge kleiner hydro-electrischer Paare mit ihren einzelnen, in sich circulirenden Strömen, ohne zu dem allgemeinen hydro-electrischen Strom wesentlich beizutragen; wodurch aber das rasche Zerfressen des Zinks veranlaßt wird, und worin auch die Ursache des bekannten Umstandes liegt, daß das im Handel vorkommende Zink sich weit schneller in Säuren auflöst; als das durch Destillation von diesen negativen Körpern befreite Metall.

Er hat ferner untersucht, was man die Folgen der Ruhe der Säule nennt, so wie auch die Hemmungen, die in dem hydro-electrischen Strom entstehen, wenn man eine oder mehrere Lagen der Flüssigkeit mit nur einem der Metalle errichtet, wobei er fand, daß bei Anwendung des negativen die Hemmung mit der Anzahl der unwirksamen Paare bedeutend größer wird, als bei Anwendung des positiven Metalls. Hierbei kam er auch zu dem Resultat, daß die Länge der Flüssigkeit keinen Einfluß hat, sondern nur die durch die Metalle gemachten Unterbrechungen, und erklärt dieses aus dem chemischen Widerstande, welchen jede getrennte Wasser-Portion der Zersetzung entgegenstellt, da sich die entwickelte Quantität Wasserstoffgas mit jeder neu dazwischen gekommenen Metallscheibe multiplicirt; diese Versuche enthalten viele interessante Facta, in Betreff welcher ich aber auf die Abhandlung verweisen muß. Inzwischen scheint Faraday mit dem ganz unbekannt gewesen zu sein, was in Deutschland von Fechner und anderen Naturforschern in dieser Beziehung gethan worden ist.

Die neunte Fortsetzung,\*) enthält beson-

\*) Poggend. Annal. XXXV, 413.

ders interessante Versuche über die durch Induction entstehenden electricischen Ströme, von welchen die magneto-electrischen Phänomene abhängen, wenn Körper sich in der Nachbarschaft eines electricischen Stroms befinden. Faraday hat dabei den Einfluß der Gestalt, Masse und Richtung bei den Körpern studirt, in welchen die electricischen Ströme durch Induction entstehen. Hinsichtlich dieser Versuche muß ich aber auf die Abhandlung verweisen, zumal, da die Resultate noch nicht mit völliger Sicherheit als allgemeine Gesetze aufgestellt werden können, und die Einrichtungen für die von ihm abgehandelten Fälle ohne Hülfe von Zeichnungen schwerlich verstanden werden können. Dieses macht ein sehr wichtiges und für seine vollständige Entwicklung schwieriges Kapitel der Electricitäts-Lehre aus.

Die zehnte Fortsetzung \*) enthält Untersuchungen von mehr practischer Art; sie betreffen die beste Constructions- und Anwendungsweise electricischer Säulen. Faraday hat gefunden, daß es bei den nach Wollaston's Methode aufgebauten Säulen, nämlich mit Kupferscheiben, die doppelt so groß als die Zinkscheiben, und auf beiden Seiten um diese gebogen sind, nicht durchaus erforderlich ist, daß jedes Paar in einer Zelle für sich stehe, sondern man kann sie sehr wohl alle in einer gemeinschaftlichen Flüssigkeit stehen lassen, nur müssen die Kupferscheiben nicht mit einander in Berührung kommen. Faraday empfiehlt in dieser Hinsicht die Construction von Hare's Calorimotor, und seine Art, die Platten in die Flüssigkeit zu senken und wieder herauszuheben. Bei der Vergleichung dieser Form von electricischen Säulen mit an-

---

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 505.

deren, wurden Säuren von bestimmter Stärke gebraucht, die Menge des aufgelösten Zinks bestimmt, und die Stärke des electrischen Stroms mittelst seines Wasserstoffgas-Electrometers ausgemittelt. Auf diese Weise fand er, daß mit einer Batterie von 40 Paaren, deren Construction so vollkommen wie möglich war, ein Atom im Wasserstoffgas-Electrometer zersetzten Wassers einem Atome von jeder Platte aufgelösten Zinks entsprach; sobald aber die Construction der Säule weniger vollständig war, löste sich stets mehr Zink von jeder Zinkplatte auf. Als Flüssigkeit für die Batterie fand er ein Gemisch von 200 Theilen Wasser,  $4\frac{1}{2}$  Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Salpetersäure am geeignetsten. Bei der Anwendung von Salpetersäure wurde immer die kleinste Menge Zink, relativ zur Wasserstoffmenge im Electrometer, aufgelöst. Salzsäure verzehrte 2 Mal und Schwefelsäure  $2\frac{1}{2}$  Mal so viel Zink. In Betreff der Stärke der angewandten Säure fand er, daß die Wasserstoffmenge beinahe immer proportional damit wurde, wenigstens bei Salpetersäure und Schwefelsäure.

Außerdem enthält die Abhandlung Untersuchungen über die Gleichförmigkeit der electrischen Ladung, über den Einfluß der Reinheit des Zinks, über das abnehmende Vermögen der Platten, den Strom zu unterhalten, über neue und alte Platten, über den Abstand zwischen Zink und Kupfer, über die Verdoppelung des Kupfers, über die Anzahl und Fläche der Platten u. s. w.

Matteucci \*) hat, gleich Faraday, Volta's Theorie für gefallen erklärt, und hat dieselbe Entdeckung, wie Faraday, gemacht, daß nämlich der-

Versuche von  
Matteucci.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 75.

selbe electrische Strom immer gleiche Atomgewichte in den verschiedenen Lösungen, durch welche er geht, trennt. Diese Entdeckung kommt jedoch weit später, als die von Faraday, und ist auch nicht mit so genauen und detaillirten Versuchen, wie die des letzteren, unterstützt. Sie kann also, da sie überhaupt zu spät gekommen ist, um als eine neue Entdeckung zu gelten, nicht einmal als eine Bestätigung derjenigen Resultate dienen, für welche die von Faraday vorgebrachten Thatsachen nicht völlig entscheidend zu sein scheinen.

Versuche  
über die Exi-  
stenz der  
Contacts-  
Electricität.

Peltier \*) hat durch einige Versuche dargelegt, daß, was man auch über den Einfluß der Contacts-Electricität auf die electrische Säule anführen möge, doch eine Contacts-Electricität existire, wie Volta zuerst gezeigt hat. Peltier hat bei verschiedentlich abgeänderten Versuchen gefunden, daß Zink in Berührung mit Kupfer unveränderlich positiv, und das Kupfer dabei unveränderlich negativ ist. Durch andere Versuche \*\*) hat er dargethan, daß die Eigenschaft der Metalle, durch Contact electrisch zu werden, tiefer in ihren ursprünglichen Characteren begründet sei. So fand er, daß ein Zinkblatt von einem positiv electrischen Körper stärker angezogen wird, als von einem negativen von gleicher Tension, und daß Platinblech umgekehrt, bei gleicher Tension, stärker von einem negativ-electrischen Körper, als von demselben Körper, wenn er positiv electrisch gemacht ist, angezogen wurde.

Neuer elec-

Becquerel \*\*\*) hat einen hydro-electrischen

\*) L'Institut, No. 133. p. 378.

\*\*) A. a. O. No. 136. p. 402.

\*\*\*) A. a. O. No. 135. p. 395.; No. 139. p. 2.

Apparat zu construiren gesucht, in welchem, Faraday's Behauptung zuwider, daß durch Vereinigung der Säuren mit Alkalien kein electricischer Strom entstehe, die ganze Quantität von Electricität, welche durch Sättigung der Säure mit Alkali hervorgebracht wird, in einen electricischen Strom verwandelt werden könnte. Dieses wurde auf folgende Weise ausgeführt: Ein gerades, an beiden Enden offenes, und im Innern 5 bis 6 Millimeter weites Glasrohr wurde an dem einen Ende mit einem Pfropf von Thon, der mit einer Lösung von Kochsalz und Kalihydrat zusammengeknetet war, so dicht verstopft, daß nichts durchfließen konnte, als die Röhre hierauf mit derselben Flüssigkeit gefüllt wurde, womit der Thon aufgeweicht worden war. Dieses Rohr wurde dann mit nach unten gekehrtem Pfropf in ein anderes, etwas weiteres Glasgefäß, in welchem sich concentrirte Salpetersäure befand, eingesetzt. Als nun mit einer Platinscheibe, deren Enden jedes in eine der Flüssigkeiten getaucht waren, eine leitende Verbindung zwischen der sauren und alkalischen Flüssigkeit bewirkt wurde, so entstand sogleich eine starke Entwicklung von Sauerstoffgas in der alkalischen Flüssigkeit, während die saure Flüssigkeit sich nur gelb färbte, dadurch daß salpetrige Säure erzeugt und von der Säure aufgelöst wurde. Indessen kann gegen die Theorie für die Entstehung des Stromes hier der Einwand gemacht werden, daß sie ebenfalls die Folge einer Contacts-Electricität sein könne, entstanden durch ein Metall, welches auf der einen Seite von einer Säure, und auf der anderen Seite von einem Alkali berührt wird, wobei die chemische Verbindung der Säure mit der Base an der Erregung des Stroms vielleicht keinen Theil hat. Wenn dieser Apparat so groß gemacht

tro-chemi-  
scher Appa-  
rat von  
Becquerel.



wird, daß die Oberfläche des in die Flüssigkeiten eingesenkten Platins ein Paar Quadratdecimeter beträgt, so nimmt die Zersetzung an Quantität bedeutend zu; wenn aber das Platin auf einer Stelle unterbrochen ist, und die Leitung auf eine passende Weise mit einem äußerst feinen Metalldrath bewirkt wird, so fährt die Zersetzung wohl ungestört fort, aber in dem Drathe entsteht keine Temperatur-Erhöhung.

Aimé \*) hat diesen Apparat auf folgende Weise abgeändert. Ein Glasrohr wurde in Gestalt eines U gebogen, in die untere Seite des Bogens ein Loch gemacht, dieses mit Amiant verstopft, und über diesen in beide Schenkel bis zu einer gewissen Höhe Sand gefüllt. In den einen Schenkel wurde dann verdünnte Schwefelsäure, und in den andern eine Kochsalzlösung gefüllt, und die Röhre so gestellt, daß sie, mittelst einer passenden Vorrichtung, stets gleich hoch mit der Flüssigkeit in jedem der Schenkel gefüllt gehalten wurde, in dem Maasse, wie die gemischten Flüssigkeiten unten aus der mit Amiant lose verstopften Oeffnung ausflossen. Als nun vermittelst eingesenkter Platindräthe, die an die Enden eines Multiplicator festgelöthet waren, eine leitende Verbindung hergestellt wurde, so gab die Abweichung der Magnetnadel das Vorhandensein des electrischen Stromes zu erkennen. Aimé fand dann, daß je geschwinder die Flüssigkeit aus der Oeffnung ausfloß, d. h. je mehr von beiden Flüssigkeiten in jedem Augenblick sich vermischen konnte, desto stärker die Abweichung der Nadel war. Dieser letztere Umstand spricht deutlicher, als der vor-

---

\*) L'Institut, No. 136. p. 402.

hin angeführte Versuch, für eine Wirkung durch Verbindung der Flüssigkeiten.

Im Jahresb. 1833, p. 30., führte ich einen Ver-<sup>Vertheilungs-</sup>such von Pfaff an, der beweisen sollte, daß, wenn <sup>zustand der</sup> ein nicht electrischer isolirter Conductor sich in der Electricität. Nähe eines positiv electrischen befinde, der erstere über seine ganze Oberfläche dieselbe Electricität, welche ihn electrisirte, erhalte, und nicht, wie Biot in seiner Physik angeführt habe, negative Electricität in dem dem electrisirenden zugekehrten, und positive in dem entgegengesetzten Ende. Dieser Versuch ist von Mohr \*) wiederholt worden, welcher fand, daß Pfaff's Versuch zwar das von ihm angeführte Resultat gibt, wenn die Electricität stark ist; daß aber auch Biot's Angabe seine Richtigkeit habe, wenn die angewandte Electricität schwach genug ist, um sich nicht unmittelbar durch die Luft dem nicht electrisirten Conductor mittheilen zu können, der dann ganz deutlich — E in dem Ende, welches dem electrisirten zugekehrt ist, und + E in dem entgegengesetzten erhält. Biot's Angabe aber, daß in diesem Falle der Indifferenzpunkt mitten auf den electrisirten Conductor falle, ist nicht richtig. Ein solcher findet sich wohl, und ist in Betreff seiner Lage schwer genau zu bestimmen; aber er liegt dem Minus-Ende viel näher, und um so näher, je stärker die Tension des positiv electrischen Conductors ist.

Neef \*\*) und Jacobi \*\*\*) haben Rotir-Apparate, um parate beschrieben, durch welche man die hydro-<sup>in sehr klei-</sup>electrische Kette in fast unmeßbar kurzen Zwischen-<sup>nen Zwi-</sup>schenräumen

\*) Poggend. Annal. XXXVI 221.

\*\*) A. a. O. pag. 352.

\*\*\*) A. a. O. pag. 366.

die hydro-  
electrische  
Kette zu öff-  
nen und zu  
schliessen.

zeiten, z. B. 1000 Mal in einer Minute, öffnen und schliessen kann. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Kupferscheiben mit Oeffnungen, die mit Holz ausgefüllt sind, welche Scheiben mit einer gewissen Geschwindigkeit an einen darüber angebrachten kupfernen Leiter streifen. Das Rad ist mit dem einen Pole, und der Leiter mit dem andern verbunden. Wenn der Leiter über die Ausfüllung mit Holz weggeht, so ist die Leitung unterbrochen, die sich wiederherstellt, wenn er das Metall zwischen den Füllungen berührt. An Neef's Rade sind die Unterbrechungen auf der Fläche des Rades am Rande desselben angebracht, an Jacobi's Rade in den Rand eingefasst. Neef führt an, daß die Empfindung von einer gewöhnlichen Säule, wenn sie mit den Armen entladen würde, durch die häufigen Unterbrechungen, welche bei der rasch wechselnden Ausladung mittelst seines sogenannten Blitzrades entstehen, zu einem solchen Grade gesteigert werde, daß man sie nicht ertragen könne. Bei chemischen Zersetzungen bemerkt man hingegen nur die relative Verminderung, welche nach theoretischen Ansichten eine Folge der Unterbrechungen sein muß.

Electrische  
Tension des  
in Wasser  
gestellten  
Braunsteins.

Becquerel \*) hat bei verschiedenen Mineralien, z. B. Braunstein, Graphit, Yenit u. a., ein ungewöhnliches Verhalten bemerkt. Stellt man z. B. ein Stück Braunstein in reines destillirtes Wasser, so daß noch ein Theil aus dem Wasser hervorragt, und in einiger Entfernung davon eine Platinscheibe, läßt nun beide stehen, je länger, um so besser, und setzt dann den oberen Theil des Braunsteins mit dem einen Ende, und das Platin mit dem an-

---

\*) Journ. de Chim. méd. XI. 599. — Annales de Ch. et de Ph. LX. 164.

deren Ende eines electromagnetischen Multipliators in Verbindung, so entsteht ein momentaner electrischer Strom, gleich als hätte sich allmählig eine electrische Ladung gebildet, wobei der obere Theil des Braunsteins positiv, und der des Platins negativ electrisch ist. Entfernt man den Multipliator, und läßt den Braunstein und das Platin einige Zeit in Ruhe, so sammelt sich wieder eine electrische Ladung von einer gewissen Tension, und man bekommt auf's Neue dasselbe Entladungs-Phänomen. — Becquerel hält es für sehr wahrscheinlich, daß eine Electricitäts-Anhäufung aus einer analogen Ursache hier und da im Innern der Erde vorgehen könne, und da vielleicht die Ursache kräftiger Wirkungen werde. Uebrigens betrachtet er diesen Umstand, wiewohl er selbst nicht Volta's Contacts-Theorie für die Säule begünstigt, als einen Beweis, daß Contacts-Electricität wirklich existirt, was er durch folgenden Versuch unterstützt: Gold und Platin geben mit verdünnter Salpetersäure keinen bemerkbaren Strom; läßt man sie aber einige Zeit in Ruhe, so zeigt der Multipliator eine vorübergehende Entladung.

Zur Hervorbringung electrischer Ströme durch magnetische Kraft sind verschiedene Apparate beschrieben worden. Saxton's Apparat besteht aus einem hufeisenförmig gebogenen, an den Enden mit umsponnenem Kupferdrath bewickelten, weichen Eisen, welches in verticaler Stellung über einen horizontal gelegten, geraden, starken Magnet, dessen Pole über die Enden des Hufeisens wechselsweise wegfahren, rotirt. Watkins's Apparat ist eben so beschaffen, aber der gerade Magnet rotirt um seine Axe \*).

*Magneto-electrische Verhältnisse. Apparate.*

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 108.

Pohl's \*) Apparat ist im Ganzen wie der von Pixii eingerichtet, aber mit einem veränderten Bewegungs-Apparat und bequemer Einrichtung der Gyrotrope, wodurch der entstandene electrische Strom, ohne Abwechselung der Richtung, bei Zersetzungs-Versuchen von Flüssigkeiten besser anwendbar ist. — Böttger \*\*) hat eine Einrichtung des Ankers für einen starken Hufeisenmagnet beschrieben, womit man, bei Anlegung oder Entfernung des Ankers, mehrere Funken auf einmal ausbrechen sehen kann. Die Haupteinrichtung besteht darin, daß das eine Ende des um den Anker gewundenen Spiraldraths mit einer kleinen, polirten, runden Scheibe, und das andere in einen Büschel von feinen Spitzen endigt, die alle in einer Ebene stehen, und gegen diese Scheibe gestellt werden. Beim Oeffnen oder Schließen geben zugleich mehrere dieser Spitzen Funken. Clarke \*\*\*) hat einen Apparat beschrieben, um damit den Armen Schläge zu ertheilen, wobei er bemerkt, daß, wenn die Messingstücke, welche man hierbei mit bloßen Händen umfaßt, und welche dann den Armen eine fortwährende gelinde Erschütterung mittheilen, während dessen zusammengeführt werden, dieses Gefühl von Erschütterung, aus einem leicht begreiflichen Grunde, aufhört, daß man aber in dem Augenblicke, wo sie wieder von einander entfernt werden, einen bedeutend stärkeren Schlag erhält, der sich dann in das gewöhnliche gelinde Gefühl verwandelt. Ganz dasselbe hat Maison †) von einfachen magneto-electrischen Apparaten ge-

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 185. 500.

\*\*) A. a. O. pag. 497.

\*\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 169.

†) L'Institut, No. 142. p. 31.

zeigt. — Ein anderer, sehr bemerkenswerther Umstand, von Clarke \*) angegeben, besteht darin, daß, wenn man an dem einen Pol eines Electromagnets eine beliebige Anzahl beliebig zusammengelegter Stücke von welchem Eisen anbringt, diese doch in beiden Enden dieselbe Art von Magnetismus zeigen, welche der Pol, an welchem sie liegen, besitzt. Dies geschieht nicht, wie er durch die Vorrichtung gezeigt hat, durch einen auf die Magnetnadel, womit der Versuch gemacht wird, von dem Pole ausgeübten Einfluß, weil man durch Zusammenlegung von mehreren Stücken das untersuchte in die Nähe des entgegengesetzten Pols verrücken kann. Im Ganzen dürfte der Versuch doch so zu erklären sein, daß der entgegengesetzte M eines jeden Stückes in dem Punkte, wo es das Anliegende berührt, so vollständig neutralisirt wäre, daß sein Einfluß auf die Magnetnadel dadurch vernichtet ist. Jedenfalls ist aber dieser Ueberschuß des einen M, welcher in der ganzen Zusammenlegung von Eisenstücken vorherrscht, sehr bemerkenswerth.

Lenz \*\*) hat über die Gesetze, nach welchen ein Magnet auf eine ihm plötzlich genäherte oder von ihm entfernte Spirale wirkt, und über die vortheilhafteste Construction von Spiralen zu magneto-electrischen Erscheinungen, eine Untersuchung angestellt. Die Resultate, zu welchen dieselbe geführt hat, sind folgende: 1) Die electromotorische Kraft, welche ein Magnet in einer Spirale erregt, verhält sich bei gleicher Größe der Windungen, und bei gleicher Dicke und Materie des Draths, woraus die

Gesetze für den Einfluß der magnetischen Polarität auf eine Spirale, welche genähert oder entfernt wird.

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 422.

\*\*) Poggend. Annal. XXXIV. 385.

Spirale gemacht worden ist, direct wie die Anzahl der Windungen. 2) Diese Kraft ist, unter Voraussetzung der eben erwähnten Umstände, dieselbe, welchen Umfang die Windungen auch haben mögen. 3) Diese Kraft ist unabhängig von der Dicke des Drahts. 4) Sie ist für Dräthe, die aus verschiedenen Metallen gemacht sind, sich aber unter übrigens gleichen Umständen befinden, vollkommen gleich, welches Metall auch angewandt worden sein mag. In Rücksicht auf die Construction der Spirale haben seine Versuche Folgendes ergeben: Die electromotorische Kraft kann durch eine vermehrte Anzahl der Windungen nicht bis in's Unendliche vermehrt werden, sondern das Maximum der Kraft wird bei einer gewissen Anzahl von Windungen erreicht, welche Dicke die Dräthe auch haben mögen. Je länger der Theil des Drahts ist, welchen an jedem Ende nicht spiralförmig gewunden ist, um so mehr Windungen werden zur Erreichung des Maximums erfordert. Je weiter die Zwischenräume zwischen den Windungen sind, um so weniger Windungen sind nöthig, um das Maximum zu erreichen, so wie es auch ohne allen Einfluß ist, ob der Draht unmittelbar um einen Cylinder von weichem Eisen gewunden ist, oder ob dieser erst noch von einem anderen Cylinder, um welchen die Windungen gezogen werden, umgeben ist. Das Maximum des Stroms steht außerdem in directem Verhältniß zu der Kraft des Magnets, und das Maximum ist höher für einen dicken als für einen dünnen Draht; es nimmt außerdem ab, und wird um so viel geringer, als die Windungen weiter sind, und die Spirale längere, nicht gewundene Enden hat; es nimmt aber zu, je weiter der Raum zwischen den gemachten Windungen ist.

M'Gauley \*) hat versucht die electromagnetische Kraft als bewegende Kraft anzuwenden. Seine Methode ist dem Principe nach dieselbe, wie die von B o t t o l (Jahresb. 1836, p. 43.), und besteht in einem Pendel, welcher den Electromagnet trägt, und zwischen den ungleichnamigen Polen zweier Magnete schwingt, während die Pole des Electromagneten in Berührungsmomente gewechselt werden. — Jacobi, dessen Bewegungs-Apparat im Jahresb. 1836, p. 41., angegeben wurde, hat in den Zeitungen bekannt gemacht, daß, seitdem er sich zu dem von ihm erfundenen Apparat des amalgamirten Zinks bediene, die Bewegungsschnelligkeit fast um 50 Procent vermehrt werden könnte, und eine weit geringere Menge Zink, und Salpetersäure während der Wirksamkeit des Apparats verzehrt werde. Mallet \*\*) hat einen Electromagnet construirt, um damit Eisenfeilspähne aus Messingfeilspähnen auszuziehen; eine Arbeit, die in Werkstätten der Metallarbeiter öfters nöthig ist. Die Feilspähne rollen langsam über die Pole des Electromagneten hinweg, und während die Eisenfeilspähne festgehalten werden, fallen die Messingfeilspähne in ein untergesetztes Gefäß. Wenn dann die Leitung unterbrochen wird, fallen die Eisenfeilspähne in ein anderes untergesetztes Gefäß.

Electromagnete zu practischen Zwecken.

Knochenhauer \*\*\*) hat Ampère's ältere theoretische Ansichten über die magnetische Polarität einer kritischen Revision unterworfen, woraus sich deren mindere Zuverlässigkeit herausstellt. Da Ampère diese theoretischen Ansichten später selbst

Theorie der magnetischen Polarität.

\*) L'Institut, No. 133. p. 380.

\*\*) A. u. O. No. 131. p. 365.

\*\*\*) Poggend. Annal XXXIV. 481.



wesentlich umgestaltet hat, so hat er damit auch die Unzulänglichkeit der früheren bereits anerkannt.

Geschmolzenes Eisen ist nicht polarisch.

Fox \*) hat gefunden, daß geschmolzenes Gusseisen keine Zeichen magnetischer Polarität besitzt, die es erst während der Abkühlung erhält. Eine geschmolzene Masse von Gusseisen üßerte nicht den mindesten Einfluß auf eine sehr empfindliche Magnetnadel, welche dagegen, wenn das Eisen erstarrt und bis zur dunklen Rothglühhitze abgekühlt worden war, auf einmal rasch und mit großer Kraft davon angezogen wurde.

Neue Art zu magnetisiren.

Aimé \*\*) hat eine neue Art zu magnetisiren empfohlen, welche darin besteht, daß man den Stahl gleichzeitig magnetisirt und härtet. Man macht sich einen starken Electromagnet. Dann richtet man sich gerade oder gebogene, ungehärtete Stahlstangen vor, deren Enden auf die des Electromagneten als Anker passen. Diese werden glühend gemacht und glühend an die Pole des Electromagneten gesetzt, worauf man sie, während sie ansitzen, sogleich mit kaltem Wasser umgibt. Nachdem sie eine kleine Weile in das Wasser gehalten worden sind, nimmt man sie nach, einige Minuten lang fortgesetztem Einfluß des Electromagneten hinweg. Auf diese Weise erhält man eine gleich starke Polarität in dem härtesten wie in dem weniger harten Stahl.

Phänomen beim Streichen der Magnete.

Möhr \*\*\*) hat einen interessanten Umstand bemerkt, welcher statt findet, wenn man einen zum Hufeisenmagnet bestimmten Stahl mit einem andern, vorher magnetisirten streicht. Man befestigt das Hufeisen

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 388.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LVII. 442.

\*\*\*) Poggend. Annal. XXXVI. 542.

eisen flach auf einen Tisch, setzt den Hufeisenmagnet senkrecht auf den Bogen, und führt ihn von da, wie gewöhnlich, gegen die Enden des Hufeisens, während ein Anker von geschmeidigem Eisen an die Füße desselben gehalten wird. Dieser Anker fängt schon an festzuhalten, wenn bei dem ersten Striche die Pole in die Nähe der Enden des gestrichenen Hufeisenstahls kommen, und er haftet nach Vollendung des ersten Strichs fest an. Wird dann noch ein Anker an den Polen des neuen Magneten applicirt, so wird auch dieser getragen; werden nun bei dem nächsten Strich die Pole des streichenden Magnets, wie gewöhnlich, aufgesetzt, so findet man den Anker mit vermehrter Kraft anhaftend. Sind dann beim Streichen die Pole bis zu einem gewissen Abstand von ihren ungleichnamigen gekommen, so fällt der andere schwächer haftende Anker ab, und sind die Pole den ungleichnamigen des gestrichenen noch etwas näher gekommen, so wird der Anker von Neuem getragen. Die Ursache dieses Verhaltens ist, daß die stärkere Polarität des streichenden Magnets, in einem gewissen Abstände von den Polen des gestrichenen, einen Theil von deren polarischem Zustande neutralisirt, und näher an diesen Polen durch seinen eignen Ueberschuß an Polarität wirkt. Je stärker der gestrichene Magnet wird, um so mehr nähert sich dieser Neutralisationspunkt dem Polpunkte selbst. Wenn beide absolut gleich stark werden könnten, so würde er zuerst in diesem eintreffen; weil dieß aber nicht leicht der Fall ist, so bleibt er in einem kleinen Abstände davon. Beobachtet man dieses, und sieht, daß dieser Abstand durch neues Streichen nicht weiter verkürzt wird, so findet man, daß der gestrichene Magnet nun zum Maximum von Polarität gekommen

ist, zu welchem er durch den streichenden Magnet gebracht werden kann. Bei Mohr's Versuchen fiel der letztere Anker, bei dem ersten Strich nach seiner Anlegung an einen Hufeisenmagnet mit Fußlangen Schenkeln,  $6\frac{1}{2}$  Zoll weit vom Ende ab, und haftete wieder bei  $3\frac{1}{2}$  Zoll Entfernung. Bei dem 8ten Strich fiel er bei einer  $1\frac{1}{2}$  Zoll weiten Entfernung ab, und haftete wieder bei  $\frac{1}{2}$  Zoll. Bei den folgenden Strichen verhielt sich der Abstand ganz gleich.

**Erdmagne-  
tismus.  
Ursache des-  
selben.**

Moser \*) hat seine, im Jahresb. 1835, p. 65., angeführten Forschungen über die Ursache des magnetischen Zustandes der Erde fortgesetzt, und da die letzten Untersuchungen Hansteen's eine geringere Uebereinstimmung zwischen den Linien von gleicher Declination und gleicher Wärme, besonders auf der Westseite von Europa, zu zeigen schienen, als aus dem, was man davon vorher wufste, folgte, so hat Moser eine andere, auf dasselbe Prinzip sich stützende Annahme versucht; auf das Prinzip, daß die magnetische Polarität in der Temperatur der äußersten Rinde der Erde begründet sei. Diese Annahme besteht darin, daß die magnetische Vertheilung auf der Erde proportional ist dem Sinus der Breite, und daß beide Hemisphären gleiche, aber dem Anschein nach entgegengesetzte, magnetische Zustände haben. Die Berechnung, welche er hierüber anführt, hat ein sehr befriedigendes Resultat gegeben, ist aber natürlicherweise von der Beschaffenheit, daß ich im Betreff des Einzelnen auf seine Arbeit verweisen muß.

Morlet \*\*) hat dagegen durch ein, ebenfalls

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 63 u. 271.

\*\*) L'Institut, No. 725. p. 347.

durch mathematische Berechnungen unterstütztes Raisonnement darzulegen gesucht, daß die magnetische Polarität der Erde nicht von thermo-electrischen Strömen in der äußersten Rinde der Erde herrühren könne.

Im vorigen Jahresb., p. 48., führte ich das Resultat der auf dem Observatorium zu Göttingen unter der Leitung von Gaußs angestellten täglichen Beobachtungen der Magnetnadel während fünf Monate (März bis Juli) des Jahres 1834 an. Diese Betrachtungen sind fortgesetzt worden und haben folgende Resultate ergeben \*):

Magnetische  
Beobachtungen zu verab-  
redeten Zeiten.

Die Abweichung war in Mittelzahlen:		
	8 Uhr Morgens	1 Uhr Mittags
1834. August . . .	18° 38' 46",1	18° 49' 11",0
September . .	— 36 58,4	— 46 32,3
October . . .	— 37 18,4	— 44 47,2
November . .	— 37 38,4	— 43 4,3
December . .	— 37 54,8	— 41 32,7
1835. Januar . . . .	— 37 51,5	— 42 14,4

Durch die, gleichzeitig, auf mehreren verschiedenen Punkten der Erdkugel angestellten magnetischen Beobachtungen an gewissen Tagen im Jahre, welche auf v. Humboldt's Veranstaltung vor einigen Jahren begonnen wurden, sind wichtige Resultate erhalten worden. Gaußs \*\*) hat eine graphische Vergleichung der Resultate von Beobachtungen, welche am 1. April 1835 an fünf verschiedenen Stellen, nämlich zu Kopenhagen, Altona, Göttingen, Leipzig und Rom, angestellt wurden, mitgetheilt, woraus hervorgeht, daß die Magnetnadel an allen

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 546.

\*\*) A. a. O. XXXV. 480.

diesen Stellen in derselben Zeit dieselben Abweichungen gehabt hat; dafs aber die Gröfse dieser Abweichungen von Norden nach Süden zu abgenommen hat, so dafs sie in Kopenhagen mehrere Male gröfser gewesen waren, als zu Rom; woraus dann folgt, dafs diese Abweichungen von Einflüssen der allgemeinen Polarität der Erde bedingt sind, und sich um so viel stärker äufsern müssen, je näher die Orte den magnetischen Polen liegen.

Die von G. Fufs angefangenen magnetischen Beobachtungen in Peking (Jahresb. 1835, p. 73.) sind von Kowanko fortgesetzt, und die Resultate derselben von Kupffer \*) berechnet und mitgetheilt worden. Am 11. Dec. 1831 hatte die Nadel  $2^{\circ} 3' 53''$  westliche Abweichung, am 11. März 1832 hatte sich diese vermehrt bis auf  $2^{\circ} 15' 42''$ ; der Unterschied ist also  $12'$  westlich. Während derselben Zeit hatte sich die Abweichung der Magnetnadel in Europa  $3'$  nach Osten gezogen.

Kupffer \*\*) fand am 5. August 1832 zu Nertschinsk die Neigung der Magnetnadel  $63^{\circ} 33' 4''$ , und ihre Abweichung  $4^{\circ} 14' 15''$  westlich.

Derselbe Naturforscher \*\*\*) hat ferner die von Reinike im Jahre 1830 zu Archangelsk angestellten Versuche über die täglichen Variationen der Magnetnadel mitgetheilt. Diese Variationen waren ziemlich grofs und unregelmäfsig, und der Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Abweichung ging bis zu  $54' 40''$ . Die Declination der Nadel war übrigens ungefähr  $2^{\circ}$  westlich, ihre Neigung  $73^{\circ} 57' 5''$ . Die Intensität war 1,0345.

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 53.

\*\*) A. a. O. pag. 58.

\*\*\*) A. a. O. pag. 58.

Russel \*) hat über die Bewegung fester Körper auf Flüssigkeiten, die sich in so vielen Fällen den theoretischen Voraussetzungen entgegen verhält, Versuche angestellt. Die Anomalien sind jedoch öfters ganz einfachen Gesetzen unterworfen, wiewohl deren Auffindung nicht so leicht ist. Für die Bewegung der Körper auf der Oberfläche von Flüssigkeiten gelten z. B. zwei Nebenumstände: der eine, daß der schwimmende Körper, mit einer gewissen Schnelligkeit geführt, sich auf der Flüssigkeit im Verhältniß seiner Schnelligkeit höher hebt, und der andere, daß der Widerstand der Flüssigkeit eine Function der Schnelligkeit und einer, durch die Flüssigkeit hervorgetriebenen Welle ist, nach dem von Lagrange aufgestellten Gesetz. Diese beiden Umstände umfassen alle anomale Facta, und führen zu folgenden Resultaten:

*Allgemeine  
physikalische  
Verhältnisse.  
Hydraulische  
Versuche von  
Russel.*

1. Der Widerstand der Flüssigkeit gegen einen schwimmenden Körper wächst in dem Verhältniß in welchem sich die Bewegungs-Geschwindigkeit des Körpers der Geschwindigkeit der Welle nähert und erreicht sein Maximum, wenn diese beiden gleich sind.

2. Wenn die Geschwindigkeit des Körpers die der Welle übersteigt, so wird die Bewegung des ersteren bedeutend erleichtert. Der Körper wird von dem Gipfel der Welle in einer Stellung getragen, welche eine von denen sein kann, die ein beständiges Gleichgewicht ausmachen, und diese Wirkung ist so, daß bei einer Schnelligkeit von 9 englischen Meilen in einer Stunde der Widerstand geringer ist, als bei einer Schnelligkeit von 6 Meilen, und bei Bewegung der Wellen in der Bewegungsrichtung des Körpers.

---

1) L'Institut, No. 130. p. 359.

3. Die Bewegungs-Geschwindigkeit der Wellen ist unabhängig von der Breite der Flüssigkeit, und variiert nur wie die Quadratwurzel ihrer Tiefe.

4. Für jeden schiffbaren Wasserzug gibt es eine gewisse Schnelligkeit, mit welcher man leichter gegen den Strom, als mit demselben gehen kann. Wenn z. B. in einem 4 Fufs tiefen Fluß der Strom eine englische Meile in einer Stunde geht, so setzt er einen geringeren Widerstand bei einer Geschwindigkeit des Schiffs von 8 Meilen in der Stunde entgegen, als wenn dieses mit derselben Geschwindigkeit mit dem Strom geht.

5. Schiffe können auf der Höhe der Wellen mit einer Schnelligkeit von 20 bis 30 engl. Meilen in einer Stunde bewegt werden.

Messung von  
hohem Druck.

Forbes \*) schlägt zur Messung eines hohen Drucks die Zusammendrückbarkeit des Wassers vor, in einem ähnlichen Instrumente, wie es Oersted bei seinem bekannten Versuche, die Zusammendrückbarkeit des Wassers zu beweisen, anwandte. Es nimmt wenig Raum ein, und übertrifft für hohen Druck sowohl die Anwendung der Luft, als auch einer Quecksilbersäule, dadurch, daß es leicht angewandt und beliebig empfindlich gemacht werden kann.

Höhenmessung mit dem  
Barometer.

Die Höhenmessung mit dem Barometer ist bekanntlich den Einflüssen von Veränderungen in dem Druck, der Temperatur u. s. w. der Atmosphäre unterworfen, welche das Resultat mehr oder weniger unsicher machen, und welche man, so viel es thunlich ist, zu vermeiden sucht. Bessel \*\*) hat diese Verhältnisse zum Gegenstande einer Prüfung gemacht, und dieser Art von Höhenmessung durch

\*) Ed. N. Phil. Journ. XIX. 36.

\*\*) Poggend. Annal. XXXVI. 187.

nie schärfere Bestimmung des Werths jener Ne-  
benstände mehr Sicherheit zu geben gesucht; ich  
kann jedoch nur auf diese verdienstvolle Arbeit hin-  
weisen, da sie eine abgekürzte Darstellung nicht ge-  
stattet.

Dr. Weber \*) hat die Elasticität einfacher seide-  
ner Fäden, welche bei so vielen physikalischen Ver-  
suchen als Aufhängemittel ohne Torsion gebraucht  
werden, untersucht, und dadurch der Wissenschaft  
einen nicht unwichtigen Dienst geleistet. Er hat ge-  
funden, daß diese Fäden so stark sind, daß sie  
durch ihr eignes Gewicht nicht eher abgerissen wer-  
den, als bis sie eine Länge von 27414 Meter (et-  
was mehr als eine schwedische Meile) erhalten ha-  
ben; dabei nehmen sie, bevor sie abreißen,  $\frac{1}{7}$  an  
Länge zu, wovon  $\frac{1}{3}$  die Folge ihrer Elasticität ist,  
und zurückgeht, wenn die Anspannung aufhört. Die  
seidenen Fäden haben 3 Ausdehnungs-Momente.  
Das erste ist eine bleibende Verlängerung, welche  
an den Fäden nicht wieder zurückgeht, und welche,  
bevor man Versuche macht, beseitigt werden muß,  
was man am besten auf die Weise erreicht, daß  
man an den Faden ein großes Gewicht hängt, wel-  
ches er eben noch zu tragen vermag, und unter-  
sucht, ob er nach ein Paar Stunden sich noch ver-  
längert. Dieses kann noch einmal wiederholt wer-  
den, bis der Faden aufhört, bleibend verlängert zu  
werden. Das andere ist die Folge seiner Elasti-  
cität, und geht, wenn die Anspannung nachläßt, so-  
gleich wieder zurück. Das dritte Ausdehnungs-  
moment geht sehr langsam wieder zurück, nachdem  
die Wirkung der Elasticität beschlossen ist. Die-  
ses, welches wohl auch eine Folge der Elasticität

Bestimmung  
der Elasticität  
von seidenen  
Fäden.

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 247.



ist, kann anders leicht mit dem zuerst erwähnten verwechselt werden. Diese langsamere Zusammenziehung, welche ihre entsprechende Ausdehnung während der Anspannung hat, geschieht nach einem bestimmten Gesetz, welches so ausgedrückt werden kann: Die Verlängerung oder Verkürzung, welche, von einem gewissen Augenblicke an gerechnet, noch erwartet werden kann, ist umgekehrt proportional der Zeit, welche von einem bestimmten Zeit-Moment bis zu diesem Augenblick verflossen ist, welches Gesetz durch die Versuche vollkommen bestätigt wurde.

Ueber  
Dampfbil-  
dung in  
Salzlösungen.

Die im letzten Jahresb., p. 72., erwähnten Versuche von Rudberg, bei welchen die Dämpfe, die sich von einer Salzlösung bildeten, welche bei einer  $+100^{\circ}$  bedeutend übersteigenden Temperatur kochten, und zwar in einem Gefäße, worin kein vermehrter Druck entstehen konnte, keine höhere Temperatur hatten als  $+100^{\circ}$ , hat Prechtl mit der Annahme zu erklären versucht, daß hierbei nothwendig dasselbe vorgehen müsse, als wenn ein durch Einschließung bis zur Temperatur der kochenden Flüssigkeit erhitzter und dadurch einem Druck ausgesetzter Dampf in die Luft gelassen werde, und das Gleichgewicht in dem Druck mit der Luft wiedererhalte. Von da gelangt er, zufolge der bekannten Dalton'schen Regeln, daß die Tension aller flüchtigen Flüssigkeiten bei einer gleichen Anzahl von Graden unter oder über ihrem Siedepunkt dieselbe ist, zu dem Schluß, daß auch das von einer solchen verdunstenden Salzlösung aufsteigende Wassergas eine so weit unter die der Flüssigkeit fallende Temperatur haben müsse, als ihr Kochpunkt über  $+100^{\circ}$  liege. Poggendorff\*) hat gezeigt,

---

\*) Poggend. Annal. XXXV. 198. 620.

dafs diese Erklärung hier nicht zulässig ist. Hier fragt es sich nämlich, wie kann das Wassergas, welches sich aus den unteren Schichten einer Salzlösung bildet, die z. B. bei  $+130^{\circ}$  kocht, und da nothwendig die Temperatur der Flüssigkeit haben mufs, um  $30^{\circ}$  abgekühlt werden, nachdem es eine mehr oder weniger hohe Flüssigkeitsschicht durchstrichen hat, und in den Raum über der Oberfläche derselben gelangt, wo kein anderer, als der gewöhnliche Luftdruck existirt. Da es ungereimt wäre, anzunehmen, dafs das Wassergas nicht von der Flüssigkeit erhitzt werde, gleichwie alle übrigen damit in Berührung befindlichen Körper, so mufs man die Ursache seiner Abkühlung im Gefäfse aufsuchen. Von allen Gründen hierzu, auf welche unsere Vermuthung fallen kann, scheint mir, wenigstens für gegenwärtig, keiner wahrscheinlicher, als der, dafs, wenn die Flüssigkeit auch nicht bei einer niedrigeren Temperatur als  $+130^{\circ}$  kocht, sie doch schon bei noch niedrigeren Graden verdunstet, und dafs Wassergas von allen Temperaturen zwischen  $+100^{\circ}$  und dem Kochpunkte der Flüssigkeit, durch diese höhere Temperatur, wie eine fremde Gasart die Abdunstung befördert, und also in seiner Berührungsfläche mit der Flüssigkeit bei dem Aufsteigen und bei dem Zerspringen der Blase, und deren Ausbreitung auf der Oberfläche, eine Abdunstung darin verursacht, bis sich die Temperatur zum Minimum gesenkt hat, und das Gas durch anderes nachfolgendes Wassergas aus der Berührung mit der wärmeren Flüssigkeit vertrieben wird.

Quenstedt \*) hat zur Darstellung und Entwicklung von Krystallisations-Verhältnissen eine

Krystall-  
Lehre.

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 503. 651. — XXXVI. 245.

Projections-Methode mitgetheilt. Da diese Arbeit keinen Auszug gestattet, so muß ich auf die Abhandlung verweisen.

**N a u m a n n** \*) hat über die Zurückführung hexagonaler Krystallgestalten auf drei rechtwinkliche Axen eine Abhandlung mitgetheilt, die eben so wenig einen allgemein falschen Auszug erlaubt.

**Craig** \*\*) hat einen Versuch beschrieben, die Winkel von microscopischen Krystallen von so geringer Dimension zu messen, daß ihre Länge nicht mehr als 4 bis 5 Millionentheile von einem Zoll beträgt. Die Messung geschieht mit einem in dem zusammengesetzten Microscope angebrachten Haarkrenze, in dessen Mittelpunkt der Winkel des Krystalls geführt werden muß. Das Microscop kann hierauf um seine Axe gedreht werden, so daß dasselbe Haar zuerst an der einen Seite des Winkels, und dann an der anderen liegt. Mittelst eines am Microscop befestigten Nonius, welcher gegen einen getheilten Kreis gleitet, kann der Grad gemessen werden.

Endosmose.

**Dutrochet** \*\*\*) hat einige sehr merkwürdige Fälle des Phänomens angeführt, welches er Endosmose nennt, und welches darin besteht, daß zwei Flüssigkeiten, welche auf den beiden Seiten einer dünnen porösen Membran liegen, ungleich schnell durch dieselbe hindurchgehen. Diese neuen That-sachen scheinen darzuthun, daß das Phänomen nicht eine so einfache Cappillaritäts-Erscheinung ist, wie aus der mathematisch-physikalischen Erklärung folgen würde, die Poisson (Jahresb. 1829, p. 69.)

---

\*) Poggend. Annal. XXXV. 363.

\*\*) Edinb. N. Phil. Journ. XIX. 306.

\*\*\*) L'Institut, No. 128. p. 339.

davon gegeben hat. Bindet man eine an beiden Enden offene verticale Glasröhre unten mit feuchter Blase zu, gießt dann eine Flüssigkeit hinein, und stellt sie in ein anderes Glas, welches eine andere Flüssigkeit, z. B. reines Wasser, enthält, aber so, daß das Niveau beider Flüssigkeiten gleich ist, so senkt sich oder erhöht sich bekanntlich die Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre zufolge der Art ungleichen Durchgangs durch die Membran, welche die von Dutrochet Endosmose und Exosmose genannte Erscheinung ausmacht; aber beide Flüssigkeiten durchwandern die Membran, obwohl in ungleichen relativen Verhältnissen. Gießt man Salzsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure in das Rohr, und reines Wasser in das Glas, so steigt die Flüssigkeit in dem Rohre, weil ein größeres Volum Wasser durch die Blase in die Röhre geht, als in derselben Zeit von der Säure aus derselben durch die Blase dringt, und dieses geschieht um so schneller, je stärker die angewandten Säuren sind. Mit Wasser verdünnte Schwefelsäure scheint einem solchen Durchgange nicht unterworfen zu sein, indem sich bei ihr die Niveaus gleich hoch erhalten, wenn sie von Anfang an gleich waren, oder der höhere sinkt, wenn man sie ungleich gestellt hatte, wobei es gleichgültig ist, ob das Niveau der Säure, oder das des Wassers höher war. Hier scheint das Phänomen eine einfache Filtration zu sein. Mit Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure ist das Verhalten umgekehrt, und die Lösung der Oxalsäure geht durch die Blase zum Wasser mit einer ganz unerwarteten Schnelligkeit. Ist das Wasser in der Röhre, und die Lösung der Oxalsäure in dem Glase, so fängt die Flüssigkeit in der Röhre sogleich an zu steigen. Wendet man dagegen die Membran wie

ein Filtrum an, d. h. ohne daß eine Flüssigkeit die Unterseite desselben berührt, so filtrirt reines Wasser bedeutend schneller hindurch, als eine Lösung von Oxalsäure. Dutrochet fand ferner, daß, wenn bei  $+25^{\circ}$  die Lösung von Weinsäure oder Citronensäure ein spec. Gew. von 1,05 hatte, alle Phänomene von Endosmose aufgehoben waren, daß sie aber, wenn ihr spec. Gew. niedrigerer war, sie durch die Blase zum Wasser ging, und, wenn ihr spec. Gew. höher als 1,05 war, das Wasser durch die Blase zu ihr ging, gleich wie die Mineralsäuren. Wendet man auf beiden Seiten der Blase die Lösungen dieser beiden Säuren an, von denen die eine ein größeres, und die andere ein niedrigeres spec. Gew. hat, so erfolgt das Phänomen der Endosmose noch schneller, als mit bloßem Wasser, so daß die schwächere Lösung schneller als reines Wasser zu der stärkeren übergeht. Eine Erniedrigung der Temperatur beschleunigt diese Wanderung, gleich wie es aus Gerard's Versuchen bekannt ist, daß eine Lösung von 1 Theil Salpetersäure in 3 Theilen Wasser durch ein haarfeines Rohr schneller als reines Wasser durchfließt, wenn die Temperatur unter  $+10^{\circ}$  ist, aber langsamer, wenn sie darüber ist. Daß bei der Oxalsäure kein solcher Punkt von Neutralität für Endosmose entdeckt werden kann, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß sie sich nicht in so großer Menge in Wasser auflöst, als daß eine Lösung derselben hinreichend stark dazu erhalten werden kann. Eine Lösung von Phosphorsäure, deren spec. Gew. 1,085 ist, verhält sich eine Weile den schwächeren Lösungen von Citronensäure und Weinsäure gleich, aber ihr Verhalten kehrt sich bald um. Dutrochet fügt hinzu, daß das nun Angeführte bloß für Membranen thierischen

Ursprungs gelte, überhaupt aber nicht für Membranen vegetabilischer oder unorganischer Natur, wie z. B. dünne Blätter von Töpfermasse oder Schiefer, bei denen das gewöhnliche Verhalten der Wanderung dünnerer Flüssigkeiten zu den concentrirteren auch mit diesen Säuren statt finde.

Ueber dieses Phänomen sind sehr interessante Versuche von Jerichau \*) angestellt worden. Um zu beweisen, daß dieses Phänomen auch der unorganischen Capillarität angehöre, hat er einen neuen und hübschen Ausweg ausgedacht. Er verschloß ein gebogenes Glasrohr von  $1\frac{1}{2}$  Linien Durchmesser hermetisch an dem einen Ende, goß in dasselbe eine Lösung von Zucker, auf diese einen Tropfen Quecksilber, welcher, vermöge seiner Attraction zum Glase, auf der Zuckerlösung wie ein Deckel liegen blieb, und an dem Glase um sich eine Art von ringförmigem, äußerst dünnem Raum von 0,7 Linien Länge bildete, welcher hier die Porosität vorstellte; oben darauf wurde reines Wasser gegossen. Wenn dann die Röhre so geneigt wurde, daß das Quecksilber seine Lage ändern konnte, ohne der Schwerkraft zu folgen, so veränderte es vermöge der Endosmose allmählig seine Lage, und gab dadurch zu erkennen, daß das Volum der Zuckerlösung vermehrt worden war. Hier war es also nicht das Niveau der Flüssigkeiten, welches durch die Endosmose verändert wurde, sondern das Quecksilber, welches weiter fortrückte im Verhältniß, als mehr Flüssigkeit auf einer der Seiten eindrang. Das Phänomen war immer constant, es mochte das Wasser oder die Zuckerlösung in dem geschlossenen Ende enthalten sein, und immer fand sich zugleich, daß

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 613.

Zucker auf die andere Seite zum Wasser gegangen war. Als er hierauf seinen Versuch auf die gewöhnliche Weise mit nasser Blase anstellte, so wurde auf der einen Seite eine Lösung von Zucker, und auf der anderen eine Lösung von Gummi angewandt, beide von gleichem spec. Gew., was er dadurch sichtbar machte, daß Stückchen von demselben Bernstein sich in beiden suspendirt erhielten, ohne weder in die Höhe zu steigen, noch unterzusinken. Die Gummilösung wanderte dann im größeren Verhältniß zu der Zuckerlösung, als diese zu jener; aber der Bernstein sank in der Zuckerlösung unter, und stieg in der Gummilösung in die Höhe, zum Beweise, daß bei dieser Auswechselung nicht die ganze Lösung wanderte, sondern daß die Membran eine Trennung der Bestandtheile verursacht habe, in der Art, daß durch die Membran eine verdünntere Lösung durchging, als vor derselben zurückblieb. Dieses Verhalten gibt auf eine interessante Weise den Schlüssel zur Erklärung des von De Saussure beobachteten Phänomens, daß Pflanzen, welche in Wasser gestellt werden, worin Salze aufgelöst enthalten sind, die Salzlösung nicht unverändert aufsaugen, sondern gewöhnlich viel mehr Wasser und weniger Salz, als im Verhältniß zum Gehalt der Lösung steht, und daß in dem Darmkanal bei Menschen gewisse Salze absorbirt, und andere, in derselben Flüssigkeit gelöste Salze, größtentheils nicht aufgenommen, aus dem Körper wieder ausgeführt werden; ein Verhalten, welches unsere Verwunderung erregte, da wir keine Grundursache dieser Art von Auswahl einsehen konnten.

Im Uebrigen hat Jerichau gezeigt, daß Dutrochet's ältere Erklärung, daß diese Flüssigkeiten durch die Membranen in demselben relativen

Verhältnisse gehen, in welchem sie von gleich weiten Capillarröhren gehoben werden, was Dutrochet selbst später für weniger zuverlässig erklärte, zwar in vielen Fällen sich bestätigte, in anderen aber auch nicht. Wenn er statt der Membran frische Blätter von Pflanzen anwandte, so wurde dadurch kein Phänomen von Endosmose hervorgebracht.

Bekanntlich haben D'Arcet, Boussingault, Chevallier u. m. A. Methoden aufzufinden gesucht, um geringe Menge fremder Einmischungen, welche oft in der Luft enthalten und durch Verdunstung von der Erde, von Pflanzen, Menschen und Thieren hineingekommen sind, nachzuweisen. Boussingault's Versuche, die Menge derselben durch Verbrennung zu bestimmen, ist im vorigen Jahresb., p. 186., mitgetheilt worden.

Organische  
Substanzen in  
der Luft.

Boussingault \*) hat ferner versucht, auch den Kohlenstoffgehalt der verdunsteten organischen Substanz in der Luft auf die Weise zu bestimmen, daß er die Luft zuerst durch eine Substanz trieb, von welcher ihr Kohlensäuregasgehalt absorbirt wurde, hierauf durch ein glühendes Porcellanrohr, worin der Kohlenstoffgehalt der organischen Materien auf Kosten der Luft in Kohlensäure verwandelt werden mußte, und hierauf durch Barytwasser, wovon die Kohlensäure absorbirt und kohlensaurer Baryt gefällt wurde; diesen kohlensauren Baryt verwandelte er dann in schwefelsauren, bestimmte das Gewicht von diesem, und berechnete daraus den Kohlenstoffgehalt. In einem Versuche wurden 205 Liter von Kohlensäure befreiter Luft durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben; diese gaben 0,685

---

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 456.



schwefelsauren Baryt, welche 0,130 Gramm Kohlensäuregas oder 0,081 Gramm Kohlenstoff entsprechen. Die dazu angewandte Luft war aus der Atmosphäre der Stadt Lyon, welche also 12 Hunderttausendtheile ihres Gewichts Kohlenstoff, als Bestandtheil von darin verflüchtigten organischen Substanzen, enthielt. Boussingault scheint indessen eher zu glauben, daß dieser Kohlenstoff in der Luft in Gestalt von Kohlenwasserstoff enthalten sei, was mir nicht die wahrscheinlichste Ansicht zu sein scheint.

Vogel \*) hat auf eine andere Weise die Gegenwart organischer Substanzen nachzuweisen gesucht. Nach beendiger Vorlesung in seinem Auditorium liefs er mehrere Gefäfsse mit Frostmischungen hineinsetzen, auf welche die in der Luft verdunsteten Substanzen nebst Wasser verdichtet wurden, welches letztere zu Eis fror. Dieses wurde dann durch Schmelzen gesammelt und untersucht, enthielt aber kein Ammoniak. Ein Theil des Wassers wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, welches weder gefällt, noch dunkelroth gefärbt wurde; diese Flüssigkeit aber wurde im Sonnenlicht zuerst roth und setzte ein schwarzes Pulver ab, welches, gesammelt und erhitzt, wie angebrannte Thierstoffe roch und metallisches Silber als Rückstand gab; ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde sich selbst überlassen, wobei sie allmählig trübe wurde und Flocken einer organischen Substanz absetzte, während sie einen fauligen Geruch annahm.

Verbren-

Mallet \*\*) hat ein interessantes Phänomen beschrieben

---

\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 239.

\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 404.

schrieben, welches entsteht, wenn man an einen sogenannten Argandschen Gaslicht-Brenner ein an beiden Enden offenes, entweder cylindrisches oder etwas konisches Rohr so applicirt, daß die eine Oeffnung ein wenig in die innere Oeffnung von jenem geht, wobei der Luftstrom die Flamme in die Röhre einzieht, so daß sie sich zwischen dem Brenner und dem Rohre einbiegt, um hierauf den Verbrennungs-Luftstrom oben durch das Rohr gehen zu lassen. Nimmt man dagegen ein Rohr, welches  $\frac{3}{8}$  Zoll größer ist, als der Durchmesser des äußeren Cirkels des Brenners, und hält es concentrisch darüber, so entsteht derselbe Ton, wie von der chemischen Harmonica, und wird mit einem Kupferrohre von 18 Zoll Länge so stark, daß man ihn kaum ertragen kann.

nungs-Erscheinung.

In einer Abhandlung über den Molecular-Zustand der Körper hat Persoz \*) verschiedene Schwierigkeiten herauszustellen gesucht, welche, nach seiner Art die Sache zu betrachten, bei der Vorstellung über die Zusammensetzung der Körper aus einfachen untheilbaren Atomen sich darbieten, und woraus verschiedene, den Zusammensetzungen angehörige Phänomene nicht genügend hergeleitet werden könnten. Er macht sich dieselbe Vorstellung über die Körper, wie Ampère (p. 2.), denkt sie sich also zusammengesetzt aus Molecülen, die ihrer Seits wieder entstehen durch Vereinigung von einfachen Atomen. Festhaltend an dem Umstande, daß in den Basen die Sättigungs-Capacität gewöhnlich durch ihren Sauerstoffgehalt bestimmt werde, nicht aber auf gleiche Weise bei den Säuren, bei denen

Ueber den Molecular-Zustand der Körper.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 113.

die Sättigungs-Capacität  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{5}$  u. s. w. von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt, mit der es sich jedoch seiner Ansicht zufolge eben so verhalten mußte, wie bei den Basen, hat er sich eine, über die Zusammensetzungsweise der Letzteren, und auch auf andere Körper anwendbare neue Vorstellung gebildet, zufolge welcher sie bestehen aus 1 Atom Sauerstoff und einem Molecül eines anderen Körpers, z. B. Schwefelsäure aus 1 Molecül schwefliger Säure  $\ddot{S}$  und 1 Atom Sauerstoff; Unterschwefelsäure aus 2 Molecülen  $\ddot{S}$  mit 1 Atom Sauerstoff; Kohlensäure aus 1 Molecül Kohlenoxyd und 1 Atom Sauerstoff u. s. w., wodurch sich ein Grund für die bestimmte Volumen-Verminderung ergebe, welche bei gasförmigen Verbindungen statt findet. Im Uebrigen verweise ich auf diese mit Scharfsinn und Sachkenntnis durchgeführte Abhandlung, und wiewohl ich nicht glaube, daß sie uns einer wichtigeren Kenntniss von dem Innern der Zusammensetzung um nur einen Schritt näher geführt habe, so kann doch, wenn uns einmal ein solcher Schritt gelingen wird, dies nicht anders geschehen, als durch Vergleichung von verschiedenen versuchten Vorstellungsweisen, unter denen wohl zuletzt eine solche bestimmte Vorzüge besitzt, daß sie vorzugsweise angenommen werden kann.

*Metalloide  
und ihre  
binären Ver-  
bindungen.  
Wasserstoff-  
superoxyd.*

Kirchner \*) hat eine Methode zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds beschrieben, welche aber wenig glaubwürdig zu sein scheint. Er firniste inwendig eine Ochsenblase, goß, als der Firnis trocken geworden war, 3 Unzen Wasser hinein, füllte sie dann mit Chlorgas, verschloß die Oeff-

---

\*) Büchner's Repert. 2te Reihe, III. 327.

nung derselben, und stellte sie an einen dunklen Ort. Nach einigen Tagen war das Chlorgas absorbiert. Die Flüssigkeit wurde dann ausgegossen, durch reines Leinen filtrirt, und nun zuerst mit schwefelsaurem Silber und dann mit Barytwasser genau ausgefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf wieder in die Blase gegossen, mit wenig Salzsäure versetzt, um darin das Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, und die Blase, wie zuvor, mit Chlorgas gefüllt und bis zur Absorption des Gases, welche nun länger dauerte, stehen gelassen. Nachdem dieses erfolgt war, hatte die Flüssigkeit ungefähr ihr 150faches Volumen Chlorgas absorbiert. Sie wurde nun wie zuvor behandelt, aber mit der Vorsicht, daß sie am Ende eine geringe Menge von Schwefelsäure enthielt, worauf sie, nach Verdunstung im luftleeren Raume, ein concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd von demselben spec. Gew., wie das nach Thénard's Vorschrift bereitete, lieferte. — Bei diesem Versuche findet man jedoch nicht angegeben, ob das Wasserstoffsuperoxyd ganz frei von Chlorsäure war. Es ist ganz klar, daß dieser Versuch weit besser in einem Glasgefäße angestellt werden kann, wodurch die Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds vielleicht leichter gemacht werden könnte, als sie es bei Anwendung von Bariumsuperoxyd ist. Wäre Kirchner's Beobachtung völlig richtig, so würde daraus folgen, daß Chlor und Wasser sich nicht in Chlorsäure und Salzsäure verwandeln; sondern daß der Wasserstoff zwischen Chlor- und Sauerstoff so getheilt würde, daß 2 Atome Wasser und 1 Doppelatom Chlor sich genau einander zu 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd und 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure zersetzen.

**Wassergas**  
wird aus der  
Luft vorzugs-  
weise auf ne-  
gativ - electri-  
schen Kör-  
pern verdich-  
tet.

v. Bonsdorff \*) hat gefunden, daß wenn man in eine mit Wassergas gesättigte Luft z. B. Zink und Kupfer in Berührung mit einander stellt, und die Temperatur erniedrigt, damit sich das Wasser aus der Luft absetze, dieses sich nur auf das Kupfer niederschlage, und das Zink trocken bleibe. Nimmt man Silber und Kupfer, so bekleidet sich das Silber mit Thau, und das Kupfer bleibt trocken, zum Beweis, daß es nicht das Metall ist, welches die Absetzung des Thaues einem derselben bestimmt, sondern ihr electrischer Zustand. Es ist dieß ein so empfindliches Reagens für eine electrische Tension, daß, als Zink auf Glas gestellt und in einem kleinen Abstände mit einem Ringe von oxydirtem Blei umgeben wurde, sich das Zink stets trocken erhielt, und das Blei nur allein mit Thau benetzt wurde.

**Stickstoff**  
Reagens für  
Stickgas und  
Salpeter-  
säure.

Desbassayns de Richemont \*\*) hat für Stickgas ein Reagens entdeckt, welches bis jetzt gänzlich fehlte. Man war bis jetzt nur darauf beschränkt, das für Stickgas zu halten, was sich zufolge verschiedener Versuche nicht als eine andere beständige Gasart zu erkennen gab. Dieses Reagens beruht auf Folgendem: Ein Gemische von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure färbt sich mit Stickoxydgas rosenroth, oder, nach der Menge, selbst purpurfarben, und die Quantität von Stickoxydgas, wodurch sich jenes Gemische bemerkbar rosenroth färbt, ist so äußerst gering, daß es gewiß kein empfind-

---

\*) In einer der Akademie d. W. eingereichten Abhandlung, welche in den Vet. Acad. Handl. des gegenwärtigen Jahres abgedruckt werden wird.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, V. 207.

licheres Reagens für dieses Gas gibt. Will man nun die Gegenwart von Salpetersäure in einer Flüssigkeit entdecken, so nimmt man einige Grammen concentrirter Schwefelsäure, welche vollkommen frei von Salpetersäure sein muß, tropft in diese die zu prüfende Flüssigkeit, von der man, im Fall sie sehr wenig Salpetersäure oder eines ihrer Salze enthält, bis zu  $\frac{3}{4}$  vom Volum der Schwefelsäure zusetzen kann. Nachdem das Gemische erkaltet ist, tropft man in dasselbe eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol, bis sich die Farbe ihrem Maximum genähert hat. Das Oxydulsalz reducirt dabei zuerst die Salpetersäure zu Stickoxydgas, und verwandelt sich in Oxydsalz. Das Oxydulsalz, welches dann noch hinzukommt, bewirkt die Reaction. Diese ist so erkennbar, daß 1 Theil Salpetersäure in 24000 Theilen Flüssigkeit noch eine deutliche Farbe gibt, und übertrifft daher die bis jetzt gekannten Reagentien für Salpetersäure. Dabei verdient es bemerkt zu werden, daß salpetrige Säure, so wie deren Salze, schon beim ersten hinzugefügten Tropfen des schwefelbaren Eisenoxyduls diese Reaction hervorbringen. Um sich nun dieser Reaction zur Erkennung von Stickgas zu bedienen, mischt man das Gas, welches man für Stickgas hält, mit Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, auf die Weise, daß man gleiche Volumen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas über Quecksilber in ein Wasserstoffgas-Eudiometer bringt, und ihnen dann  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens von dem zu prüfenden Gas zufügt, worauf das Gasgemische durch einen electrischen Funken verpufft wird. Dabei entsteht dann auf der inneren Seite des Eudiometers ein geringer Beschlag von Feuchtigkeit, worin Salpetersäure enthalten ist, wenn das Gas Stickgas war. Diese wird dann aus dem entleerten Eudiometer mit

Schwefelsäure ausgespült, zu welcher hierauf einige Tropfen von schwefelsaurer Eisenoxydullösung gesetzt werden. Inzwischen hat dieses Reaktionsmittel einen Fehler, welcher darin besteht, daß es höchst schwierig ist, sowohl das Wasserstoffgas als Sauerstoffgas so frei von atmosphärischer Luft zu bekommen, um mit völliger Zuversicht annehmen zu können, daß die gebildete Salpetersäure nicht davon herrühre. Wenigstens muß man vorher das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas allein erst abbrennen, um sich zu überzeugen, daß sie keine Salpetersäure geben, von welcher Vorsichtsmaafsregel und deren Nothwendigkeit *Desbassays* nichts erwähnt. Er vermuthet, daß ein Instrument eingerichtet werden könnte, um mittelst dieses Reagens die Reinheit von salpetersaurem Kali und Natron zu prüfen; was aber sehr complicirt werden dürfte. Die Angabe, daß schwefelsaures Eisenoxydul von concentrirter Schwefelsäure mit schwacher Rosafarbe aufgelöst werde, scheint der Anwendung einer Schwefelsäure zugeschrieben werden zu müssen, welche bei ihrer Bereitung einen geringen Gehalt an Salpetersäure bekommen hat. Ferner führt er an \*), daß, wenn man auf die gewöhnliche Weise mit verdünnten Lösungen die Prüfung auf die Gegenwart von Salpetersäure mittelst der braunen Farbe, welche durch Stickoxydgas hervorgebracht wird, anstellt, eine so schwache Färbung, daß das Resultat zweideutig bleibt, durch Zumischung von vieler concentrirter Schwefelsäure, zu einer deutlichen Rosafarbe gebracht werden könne.

Schwefel.

W. Gregory \*\*) hat gefunden, daß bei der

---

\*) L'Institut, No. 131. p. 364.

\*\*) Journ. de Pharm. XXI. 315.

**Absorption von trockenem Ammoniakgas durch Chlorschwefel Salmiak, Stickgas und abgeschiedener Schwefel entstehen; daß aber andere Reactionen erhalten werden, wenn man Chlorschwefel in flüssiges Ammoniak, wenn dieses auch schwach ist, eintropft. Das Gemische erwärmt sich, es bildet sich schweflige Säure, und es setzt sich eine zähe Substanz daraus ab, welche in der Wärme roth aussieht, aber beim Abkühlen gelb und spröde wird. Diese Substanz scheint ein mechanisches Gemenge von Schwefel und einer anderen, zugleich erzeugten Verbindung zu sein, welche von dem Schwefel geschieden werden kann, wenn man die Masse als feines Pulver mit Alkohol kocht, bis alles aufgelöst ist, was vielen oft erneuerten Alkohol erfordert. Beim Erkalten schießt daraus der Schwefel in Krystallen an. Man destillirt hierauf einen guten Theil Alkohol ab, wobei sich noch mehr Schwefel absondert, und überläßt dann den Alkohol der freiwilligen Verdunstung. Während dessen setzt sich die neue Verbindung als ein weißes krystallinisches Pulver ab. Dieser Körper besteht aus Schwefel, Stickstoff und vielleicht auch Wasserstoff; allein nach dem, was Gregory bei der Versammlung deutscher Naturforscher zu Bonn im letzten September bei Vorzeigung dieser neuen Verbindung mündlich mitgetheilt hat, ist dieser Wasserstoffgehalt so gering, daß er möglicherweise unwesentlich, und die Verbindung nur Schwefelstickstoff wäre, zumal da sie in ihrem Aeußeren dem Phosphorstickstoff sehr ähnlich ist. Wird sie in der Kälte mit Kalkerde oder Kali behandelt, so wird sie nicht zersetzt; beim Erhitzen damit entwickelt sich aber Ammoniak. Die erhitze Masse enthält Schwefelcalcium oder Schwefelkalium. Sie enthält also kein Ammoniak, son-**

Verhalten des  
Chlorschwefels zum Ammoniak.



dem dieses wird bei der Zersetzung erst gebildet, ungewiß aber, ob auf Kosten des Wasserstoffs der neuen Verbindung, oder des Wassers im angewandten Reagens. Eine auszeichnende Eigenschaft ist, daß, wenn sie in der Wärme in einer spirituösen Auflösung von Kalihydrat aufgelöst wird, die Lösung eine Zeit lang eine Purpurfarbe annimmt, welche jedoch nicht bleibend erhalten werden kann, indem neue Umsetzungen der Bestandtheile statt finden, und sich eine neue Säure bildet, die das Kali sättigt und damit ein krystallisirbares Salz erzeugt. Alkohol-Ammoniak und Baryt mit Alkohol geben dieselben Reactionen, die aber ohne Alkohol nicht erhalten werden. — Gregory beschäftigt sich mit einer näheren Erforschung dieser Verhältnisse.

Wasserfreie  
Schwefel-  
säure mit  
wasserfreien  
Wasserstoff-  
säuren.

Aimé \*) hat gefunden, daß wasserfreie Schwefelsäure die trocknen Gase von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, wenn sie damit über Quecksilber zusammengebracht werden, absorbirt, und sich damit in ein Liquidum verwandelt, welches bei der Chlorwasserstoffsäure farblos, bei den beiden andern Säuren aber gefärbt ist, vermuthlich durch Oxydation einer geringen Menge von Wasserstoff, wodurch Brom und Jod in Freiheit gesetzt werden. Dagegen werden diese Gase von der wasserhaltigen, aber concentrirten Säure nicht absorbirt.

Arsenikgehalt  
der Schwefel-  
säure.

Im letzten Jahresber., p. 102., führte ich einige der Versuche an, welche zeigen, daß die durch Verbrennung von Schwefel fabricirte Schwefelsäure, so wie auch verschiedene damit bereitete Präparate, arsenikhaltig seien. Vogel \*\*) hat mehrere Arten von Schwefelsäure auf ihren Arsenikgehalt

\*) Journ. de Pharm. XXI. 86.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 233.

untersucht, und die aus dieser Untersuchung hervorgegangenen Resultate sind folgende: Schwefelsäure, welche durch trockne Destillation des Eisenvitriols gewonnen wird, ist frei von Arsenik; die Schwefelsäure aber, welche durch Verbrennung von Schwefel bereitet wird, enthält arsenige Säure in veränderlichen Verhältnissen, und gibt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, einen weissen und einen gelben Niederschlag, von welchen der letzte, welcher unterarseniges Sulfid ist, von kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, mit Zurücklassung des ersten, welcher Schwefel ist. Wird die Säure vor der Behandlung mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird kein Schwefel, sondern nur Schwefelarsenik gefällt. Weniger verdünnte Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt, und zwar um so mehr, je weniger sie verdünnt ist. Das Arsenik ist in der Schwefelsäure immer als arsenige Säure enthalten und nicht als Arseniksäure, und die destillirte Schwefelsäure ist davon frei, auch gegen das Ende der Destillation, und aus dem Rückstande schiefst beim Erkalten ein grosser Theil derselben an. Den Rest fällt wasserfreier Alkohol grösstentheils aus. Einige Sorten deutscher Schwefelsäure werden nach der Destillation und Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, aber das Gefällte ist reiner Schwefel, und kommt von einer kleinen Portion schwefliger Säure her. Concentrirte Schwefelsäure kann beim Kochen  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts arseniger Säure auflösen. Zu allen Präparaten, die zum inneren Gebrauch bestimmt sind, muß entweder eine aus schwefelsaurem Eisenoxydul bereitete, oder eine destillirte, sogenannte englische, Schwefelsäure gebraucht werden.

Reagens für  
schweflige  
Säure.

Girardin \*) hat auf ein Reagens für schweflige Säure, welches schon von Pelletier d. Aelt. angegeben, dessen Anwendbarkeit aber wieder vergessen worden war, aufmerksam gemacht. Bei der Bereitung der Salzsäure im Großen, nämlich der, welche als Nebenproduct bei der Sodafabrication gewonnen wird, wird die Säure öfters mit viel schwefliger Säure verunreinigt, ohne daß sie durch den Geruch bestimmt erkannt werden kann, während doch ihre Erkennung für die Käufer von Wichtigkeit ist. Dieses Reagens ist Zinnchlorür in Krystallen, wie dieses Salz im Handel vorkommt. Es wird in Salzsäure, die keine schweflige Säure enthält, mit geringer farbloser Trübung aufgelöst; ist aber schweflige Säure darin enthalten, so färbt sie sich dabei entweder sogleich oder nach einigen Minuten braun, und in der Ruhe setzt sich ein brauner Niederschlag daraus ab. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von intermediärem Schwefelzinn, Schwefelzinn im Minimo und in Salzsäure unlöslichem Zinnchlorid. Er entsteht durch die Eigenschaft des Zinnchlorürs, eine Portion Zinn auf Kosten der schwefligen Säure zu oxydiren, und eine andere Portion mit Schwefel zu verbinden, während das so gebildete Zinnoxid damit vermischt niederfällt, wenn keine freie Salzsäure vorhanden ist, oder, wenn diese im Ueberschuß zugegen ist, sich damit verbindet, aber, wie es scheinen will, zu dem in Salzsäure unlöslichen Chlorid.

Verbindung  
der schwefli-  
gen Säure  
mit Stick-  
oxyd.

Pelouze \*\*) hat eine Verbindung der schwefligen Säure mit Stickoxyd entdeckt, welche zwar nicht für sich, wohl aber in Verbindung mit Basen

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 81.

\*\*) A. a. O. V. 324.

existiren kann. Sie wird erhalten, wenn man Stickoxydgas von einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak bei einer Temperatur von  $-15$  bis  $20^{\circ}$ , und bis zur Sättigung absorbiren läßt, wobei das Ammoniaksalz sich gänzlich in dieses Salz verwandelt und feste Form annimmt. Auch wird es erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Kalihydrat mit einem zur Sättigung des Kali's hinreichenden Gemische von 2 Volumen Stickoxydgas und 1 Volum schwefligsauren Gas zusammengebracht wird. Bei einem größeren Verhältniß von schwefliger Säure entsteht zugleich schwefligsaures Kali, ein Ueberschuß von Stickoxydgas aber bleibt unabsorbirt übrig. Auch dieses Salz kann krystallisirt erhalten werden, wie bei den Salzen erwähnt werden soll. Das Gemische dieser beiden Gase gibt diese Verbindung nicht, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, sondern bloß Schwefelsäure und Stickoxydul, und die Verbindung derselben hat noch nicht isolirt dargestellt werden können. Der neue electronegative Körper besteht aus  $\ddot{S} + \ddot{N}$ , und hat dieselbe Sättigungs-Capacität, wie die schweflige Säure allein; er geht mit so großer Leichtigkeit in  $\ddot{S} + \ddot{N}$  über, daß die Versuche, ihn bei gewöhnlicher Lufttemperatur hervorzubringen, immer Stickoxydul und ein schwefelsaures Salz geben. Wie seine Zusammensetzung betrachtet werden soll, ist noch nicht möglich zu entscheiden. Entweder ist er analog z. B. der Weinphosphorsäure, welche aus 1 Atom Aether und 1 Atom Phosphorsäure besteht und eben so viel Basis sättigt, als die Phosphorsäure allein, oder er kann als eine Salpetersäure betrachtet werden, die zusammengesetzt ist aus 2 Atomen Stickstoff und 4 Atomen Sauerstoff, und worin das 5te Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt wäre. Ohne

dieser letzteren Zusammensetzungsansicht zu erwähnen, hat Pelouze diese Verbindung doch Acide nitrosulfurique genannt. Wäre die erstere Ansicht richtiger, so mußte sie Acide nitro-sulfureux heißen.

Phosphor.  
Neue Verbin-  
dung dessel-  
ben mit Was-  
serstoff.

Leverrier \*) hat einige Versuche über Phosphorwasserstoff mitgetheilt, wobei er eine neue feste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff entdeckt hat. Bekanntlich setzt das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, wenn es einige Stunden lang bei Zutritt des Tageslichts über Wasser verwahrt wird, auf der inneren Seite des Glases eine weißgelbe Substanz ab, und verliert dabei seine Selbstentzündlichkeit. Diese Substanz hat man allgemein für freien Phosphor gehalten, der Phosphorsäure enthalte, wenn das Wasser lufthaltig war, aber davon frei sei, wenn das Gas über wohl ausgekochtem Wasser aufgefangen werde. Nachdem die Absetzung beendet ist, kann man sie durch Ausspülen mit Wasser aufsammeln, ohne daß sie sich oxydirt oder entzündet. Aus dem dabei übrig gebliebenen Gase kann man davon noch mehr erhalten, wenn ein Gemische von Chlorgas und Kohlensäuregas (reines Chlorgas wirkt so kräftig, daß viel freier Phosphor mit niederfällt) in kleinen Portionen zugelassen wird, wodurch dieser gelbe Körper in äußerst fein vertheiltem Zustande gefällt und Salzsäure gebildet wird. Er ist ein flockiges, schön gelbes Pulver (weniger schön, wenn das Gas unmittelbar dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war), ohne Geschmack, und von schwachem Phosphorgeruch, sinkt im Wasser unter, kann im trocknen Zustande bis  $+140$  bis  $150^{\circ}$  in der Luft erhitzt werden, ohne sich zu entzünden, und erträgt in einer Atmosphäre von Kohlensäure-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 174.

gas eine Temperatur bis zu  $+175^{\circ}$ , ohne zersetzt zu werden; über diesem Wärmegrad aber zersetzt er sich in seine Bestandtheile, und man erhält Phosphor und Wasserstoffgas. Er ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird er im feuchten Zustande oder mit Wasser, selbst luftfreiem, übergossen, unmittelbar vom Sonnenlichte getroffen, so oxydirt sich darin der Phosphor zu Phosphorsäure, während Wasserstoffgas, sowohl aus dem Wasser, als auch aus der Phosphorverbindung entwickelt wird. Mit Chlorgas verwandelt er sich in Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure. Concentrirte Salpetersäure entzündet ihn, verdünnte Salpetersäure oxydirt ihn bei einer Temperatur, welche zwischen  $+30$  und  $+40^{\circ}$  fällt. Die Salze von Silber und Kupfer werden davon reducirt. Dieser Körper wurde durch Erhitzen mit metallischem Kupfer in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Glasröhre analysirt. Es bildeten sich dann Phosphorkupfer und Wasserstoffgas, welche gesammelt wurden. Die letzten Reste von Wasserstoffgas trieb er mit Kohlensäuregas aus der Röhre aus. Nachdem diese letzte von kaustischem Kali absorbirt worden war, wurde das Volum des Wasserstoffgases gemessen und auf Gewicht zurückgeführt. Dabei wurden 97,50 Phosphor, der durch die Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt war, auf 3,12 Wasserstoff erhalten, Ueberschuß also 0,62. Dieses Verhältniß entspricht einem Atom von jedem  $= \text{HP}$ . — Im Uebrigen analysirte Leverrier auch das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Gas, und erhielt dafür die Zusammensetzung  $= \text{PH}^3$ , also wie sie von Rose und andern gefunden worden ist. Diese Analyse wurde so bewerkstelligt, daß in einem bestimmten Volum des Gases, welches analysirt werden sollte, zuerst der Gehalt

von freiem Wasserstoffgas bestimmt wurde, durch Absorption des Phosphorwasserstoffgases von schwefelsaurem Kupferoxyd, dann wurde ein bestimmtes Volum desselben Gases über Kupfer, welches mit Wasserstoffgas reducirt und gewogen worden war, geleitet, und das Kupfer während des Durchganges des Gases geglüht. Das dabei sich abscheidende Wasserstoffgas wurde als Gas aufgefangen, und der Phosphor aus der Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt. Er bestätigte ferner, was Rose schon vor ihm gefunden hatte, daß sowohl das selbstentzündliche, wie das nicht selbstentzündliche Gas mit Jodwasserstoffsäure eine und dieselbe, in gleichen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindung gibt. Aus diesen Versuchen hat Leverrier einige Schlüsse in Betreff der Eigenschaft dieses Gases, selbstentzündlich zu sein, zu ziehen gesucht. Da das neu entdeckte Phosphorwasserstoff so wenig selbstentzündlich ist, so konnte seine Gegenwart die Selbstentzündlichkeit nicht erklären. Da er aber fand, daß das selbstentzündliche Gas immer einen kleinen Ueberschuß von Phosphor gab, so nimmt er an, ohne seine Vermuthung auf irgend einen anderen Grund zu stützen, daß das selbstentzündliche Gas eine kleine Portion eines Gases eingemischt enthalte, welches aus  $P + 2H$  bestände, und welches durch Licht in Wasserstoffgas und  $PH$  zersetzt werde. Dieses Gas soll dann die Selbstentzündlichkeit bewirken. Da wir aber aus Rose's Versuchen wissen, daß das Gas nach Belieben selbstentzündlich und nicht selbstentzündlich gemacht werden kann (Jahresb. 1834, p. 70.), so verliert diese Hypothese alle Haltbarkeit.

Chlor.

Wackenroder \*) hat gezeigt, daß die auf

---

\*) Annalen der Pharmacie, XIII. 241.

die gewöhnliche Weise aus Kochsalz und arsenik-  
haltiger Schwefelsäure bereitete Salzsäure gewöhn-  
lich mit dem ganzen Gehalt der Schwefelsäure an  
arseniger Säure erhalten wird, indem sich diese in  
Chlorarsenik verwandelt, welches flüchtig ist, und  
mit dem salzsauren Gase in dem Grade abdunstet,  
dafs es nicht hinreicht, dieses vorher durch eine  
kleinere Menge von Wasser hindurchstreichen zu  
lassen, da man es immer auch in der Salzsäure fin-  
det, welche sich dann aus dem so gewaschenen Gase  
bei dessen Absorption durch Wasser bildet. Um  
die Salzsäure frei von Arsenik zu bekommen, mufs  
die Schwefelsäure vorher durch Verdünnen mit Was-  
ser und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom  
Arsenik, und hierauf durch Einkochen wieder vom  
Wasser und Schwefelwasserstoffe befreit werden.  
Wackenroder zieht eine etwas verdünnte Schwe-  
felsäure der concentrirten vor; wobei man in der  
ersten Flasche eine Portion überdestillirte, nicht völ-  
lig reine Salzsäure bekommt, in der zweiten Flasche  
aber durch Absorption des gereinigten salzsauren Ga-  
ses eine um so viel reinere Säure. Er wendet auf  
1 Atomgewicht Kochsalz  $1\frac{1}{2}$  Atomgewicht arsenik-  
freier Schwefelsäure an, und verdünnt diese vor-  
her mit 3 Atomgewichten Wassers. Die Vortheile  
davon bestehen darin, dafs sich die Masse in der  
Retorte beständig flüssig erhält, dafs die Zersetzung  
des Salzes vollständig erfolgt, dafs keine starke Hitze  
nöthig ist, und dafs das rückständige saure Salz mit  
Leichtigkeit aus der Retorte aufgelöst werden kann,  
wenn man es, bevor es völlig erkaltet ist, mit ko-  
chend heifsem Wasser übergiefst. Anstatt einer tubu-  
lirten Retorte, welche doch immer am zweckmässig-  
sten bleibt, bedient er sich eines Sicherheitsrohres,  
welches in dem Tubulus der Vorlage angebracht

Schwierig-  
keit, die Salz-  
säure frei von  
Arsenik zu  
erhalten.



wird. Dieses ist nur ein etwas gebogenes Rohr, welches neben dem Gasentwickelungsrohr durch den Kork bis auf den Boden der Vorlage geht, wo es durch die ersten Tropfen der übergehenden Flüssigkeit gesperrt wird.

Brom.  
Unterbro-  
mige Säure.

Balard \*) hat untersucht, ob nicht das Brom, gleich dem Chlor, eine bleichende Unterbromige Säure bilde. Das Brom hat zum Sauerstoff eine so geringe Verwandtschaft, daß eine Verbindung damit niemals direct hervorgebracht werden kann, und es ist bekannt, daß mittelst Alkalien gewöhnlich nur Bromüre und bromsaure Salze erhalten werden. Inzwischen fand Balard, daß eine etwas concentrirte Lösung von kaustischem Kali, wenn sie nicht völlig bis zur Sättigung mit Brom versetzt wurde, Bromkalium absetze, und dann eine bleichende Verbindung enthielt, die außer der bleichenden Wirkung auch noch die Eigenschaft besaß, Ammoniak mit Aufbrausen zu zersetzen, wobei Stickgas entwickelt wurde. In dieser Hinsicht verhält sich also das Brom dem Chlor ganz gleich, so daß man wohl annehmen kann, daß bei Ueberschuß von Kali Bromkalium und unterbromigsaures Kali entstehen, dessen Beständigkeit jedoch weit geringer ist, als die des entsprechenden Chlorsalzes, so daß Licht, Wärme, hineingefallene organische Substanzen u. s. w. dasselbe schnell zersetzen, entweder durch Bildung von bromsaurem Kali, oder durch die Hinwegnahme von Sauerstoff. Sobald das Kali mit so viel Brom versetzt wird, daß es seinem Sättigungspunkte nahe kommt, wird sogleich bromsaures Kali gebildet, und das bleichende Vermögen verschwindet. Das unter-

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 148.

terbromigsaure Kali erhält sich bei der Verdunstung in der Luftpumpe, ungeachtet des überschüssigen Kali's, nicht, sondern verwandelt sich während der Concentrirung in bromsaures Kali. Natron gibt ebenfalls ein gleich leicht zersetzbares unterbromigsaures Salz. Zu diesem Versuch kann man die fixen kohlensauren Alkalien anwenden, und erhält damit ebenfalls die bleichenden Verbindungen. Mit überschüssig angewandtem Baryterdehydrat wird ein unterbromigsaures bleichendes Salz erhalten, welches durch Verdunstung im luftleeren Raum, concentrirt und in gelben Krystallblättchen erhalten werden kann, die, wenn man sie auf Filtrirpapier zu trocknen versucht, sich mit dem Papier erhitzen und dieses selbst entzünden können. Die rothe bleichende Verbindung des Kalkhydrats mit Brom, deren Lösung in Wasser gelb und bleichend ist, enthält, wie Balard fand, unterbromigsaure Kalkerde mit Calciumbromür, und ist überhaupt dem Chlorkalk analog zusammengesetzt. Durch Verdunstung im luftleeren Raume kann bei Abhaltung des Lichts das unterbromigsaure Salz aus der gelben Lösung unverändert erhalten werden. Auch Stroptianerde und Talkerde geben mit Brom ein unterbromigsaures Salz. Unter den übrigen Basen gab nur das Kupferoxyd ein unterbromigsaures Salz. Dabei bildet sich ein basisches Kupferbromid, welches niederschlägt, und mit ihm ein dunkelolivengrüner Niederschlag, welcher das unterbromigsaure Salz ist. Es bleicht zwar nicht, hat aber die Eigenschaft, Ammoniak zu zersetzen, was ausweist, daß es unterbromige Säure enthält. Quecksilberoxyd und Silberoxyd verhalten sich zu Brom ganz so, wie zum Chlor.

In Schottland wird das Jod von Whytclaw

Jod.

Bereitung  
desselben im  
Großen.

auf folgende Weise bereitet \*): Man wendet dazu Kelp an, der auf der Westküste von Irland durch Verbrennen von *Fucus palmatus* erhalten wird. Der Kelp wird, um eine gesättigte Lösung davon zu erhalten, mit kochendem Wasser übergossen. Die geklärte Lösung läßt man abkühlen, wobei sich viel Chlorkalium absetzt. Hierauf wird sie verdunstet, und das Kochsalz und kohlensaure Natron, welche sich während des Kochens ausscheiden, werden auf die gewöhnliche Weise weggenommen und über Kessel abtropfen gelassen. Die gebildete Mutterlauge wird in einen offenen Kessel von Blei gegossen, und, nachdem sie erkaltet ist, vorsichtig mit kleinen Portionen, ungefähr  $\frac{1}{5}$  ihres Volums, Schwefelsäure vermischt und 24 Stunden offen stehen gelassen; bei dieser Zutmischung entweichen Kohlensäuregas und Wasserstoffsulfid, und am Ende nimmt das Gemisch einen Geruch nach schwefliger Säure an, welcher später verschwindet, worauf dann schwefelsaures Natron auskrystallisirt. Die klare saure Flüssigkeit wird dann in einen Destillirapparat von Blei gethan, dessen Ableitungsrohr mit einer Reihe sogenannter Vorstöße versehen ist, ungefähr von der Art, wie sie beim Scheidewasserbrennen gebraucht werden, und der Kessel in einem Sandbade bis zu  $+65^{\circ}$  erhitzt; dann wird Braunstein zugesetzt, das Ableitungsrohr verkittet und die Temperatur bis auf  $+100^{\circ}$  erhöht, mit der Vorsicht, daß sie nicht höher steigt. Bei dieser Temperatur geht allein das Jod mit Wasserdämpfen fort und sammelt sich in den vorgelegten Gläsern. Steigt etwa die Temperatur auf  $+118$  bis  $119^{\circ}$ , so bildet sich dabei Chlorjod, welches bei  $+100^{\circ}$  nicht statt findet. Bei die-

---

\*) Privatim mitgetheilte Angabe eines Reisenden.

ser Behandlung erfordert die Entwicklung des Jods auf  $\frac{1}{6}$  oder  $\frac{1}{3}$  so viel Schwefelsäure, wie nach den gewöhnlichen Vorschriften. Diese Fabrik soll gegen 1500 Unzen Jod in der Woche bereiten. Die in dem Destillirgefäße zurückbleibende Flüssigkeit wird weggegossen. Läßt man sie klären und das Klare abkühlen, so setzt sich daraus Jodblei und ein krystallisirtes Doppelsalz von Jodblei und Jodnatrium ab.

Inglis \*) hat gefunden, daß Jod im geschmolzenen Zustand ein Leiter der Electricität ist. Seine Auflösung im Wasser, welche im Lichte ihre braune Farbe verliert, soll sich nach seinen Versuchen in einer verkorkten Flasche vollkommen erhalten, wenn diese ganz damit gefüllt ist, ihre Farbe aber verlieren, wenn sie die Flasche nur halb anfüllt und darin verschlossen ist, ohne daß jedoch Jod aus dem Wasser fortgeht. Was die Gegenwart der Luft hierbei bewirkt, hat er nicht untersucht. Schöne farbkrautförmige Krystalle von Jod wurden erhalten, als Alkohol beim Kochen damit gesättigt, und hierauf die Lösung langsam abkühlen gelassen wurde. Wird Chlor in eine gesättigte Lösung des Jods in Alkohol geleitet, so verwandelt sich ihre braune Farbe in Strohgelb, wobei sich ein weißer, in Wasser nicht löslicher Niederschlag erzeugt, der aber nicht weiter untersucht worden ist.

Neue Eigenschaften des Jods.

Sementini \*\*) hat uns wieder eine jodige Säure gegeben, aber mit der gewöhnlichen Unvollständigkeit in den Angaben. Diese jodige Säure wird aus Jodoxyd (Jahresb. 1833, p. 90.) gebildet, wenn man es mit Jodsäure in einem bestimmten

\*) Phil. Mag. VII. 441.

\*\*) Journ. de Pharm. XXI. 254.

Verhältnisse zusammenbringt. Die Verbindung ist bernsteingelb. In einer verkorkten Flasche kann sie verwahrt werden, in offener Luft dunstet aber das Jodoxyd davon ab, und die Farbe verschwindet. Kommt zu viel Jodoxyd hinzu, so wird Jod gefällt, und die Verbindung wird farblos. Er gibt an, daß die jodige Säure aus 100 Theilen in Wasser aufgelöster Jodsäure und 13 Theilen Jodoxyd gebildet werde, und daß sie mit Ammoniak zu einem farblosen Salze verbunden werden könne, ohne daß Jod gefällt werde, was ein anderes Verhalten, als das des jodsauren Ammoniaks ist. Sementini vergleicht sie mit der Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxydgas. Inglis hat dieselbe Säure hervorzu- bringen gesucht und sie krystallisirt erhalten, aber er hat, unter dem Namen von Jodoxyd, Chlörjod angewandt, welches erhalten wird, wenn man Jod mit chlorsaurem Kali destillirt. Er destillirte ein Gemenge von diesem Chlörjod mit Jodsäure im Ueberschuss; in der Vorlage ging zuerst ein weißer Rauch über, der sich zu weißen Flocken verdichtete, hierauf kamen gefärbte Dämpfe, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrten, welche beim Durchsehen eine rothbraune Farbe zeigte. Sie war leicht, schmelzbar, und krystallisirte dann wieder sehr langsam. Es ist klar, daß alle diese Angaben keinen weiteren Werth haben, als daß sie einen Anderen, der sie besser zu erforschen versteht, zu Untersuchungen Anlaß geben.

**Kohlenstoff.** Degen \*) hat zu zeigen gesucht, daß die Kohle  
**Durchsichtig-** in äußerst dünnen Blättchen einen gewissen Grad  
**keit der** von Durchsichtigkeit und eine gelbbraune Farbe be-  
**Kohle.** sitzt. Er legte ein Stück wohl ausgebrannter Tan-

\*) Poggend. Annal. XXXV. 468.

nenkohle auf eine Schicht glühender Kohlen in einem kleinen Ofen, der so verschlossen werden konnte, daß nur sehr wenig Luft einzudringen vermochte. Diese Kohle konnte dann nur auf Kosten der von unten aufsteigenden Kohlensäure verbrennen; dabei verbrannte nur der lockere Theil derselben, indem ein Aggregat von kleinen Gefäßen zurückblieb, deren Wände vermuthlich eine dichtere Kohle zurückgelassen hatten, welche weniger leicht verbrennlich war. Bricht man ein solches Gefäß so durch, daß bei Betrachtung mit einem Microscop bloß durch die eine der Wände gesehen wird, so findet man sie durchscheinend. Als er ein Glas mit einer dünnen Lage eines Gummilack-Firnisses bestrichen, und diesen, mit Kohlenpulver umgeben, in einem Tiegel verkohlt hatte, zeigte sich die auf dem Glase zurückgebliebene Kohlenlage durchscheinend und klar gelbbraun.

Zu der im vorigen Jahresh., p. 107., angeführten Mittheilung, die Verdichtung der Kohlensäure durch Druck betreffend, hat Thilorier \*) noch sehr interessante Beiträge geliefert. Bei  $-20^{\circ}$  übt sie einen Druck von 20 Atmosphären aus; von  $0^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$  wird der Druck von 36 Atmosphären bis zu 73 vermehrt, was für jeden Thermometer-Grad ungefähr einen Atmosphärendruck ausmacht. Hierbei folgt sie jedoch nicht dem Mariottischen Gesetze, denn dann müßte bei  $+30^{\circ}$  der Druck 130 Atmosphären entsprechen, wodurch also noch ferner die Abweichungen bestätigt werden, welche man schon früher zwischen dem spec. Gew. unbeständiger und coërcibeler Gase unter dem Druck der

Kohlensäure  
in liquider  
und fester  
Form.

\*) Journ. de Pharm. XXI. 606. — Journ. für pract. Chemie, VI. 69.

Atmosphäre, und dem, wie es aus den Volumen ihrer Elemente folgt, beobachtet hat. Das spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure ist bei  $0^{\circ} = 0,83$ , bei  $+30^{\circ}$  dagegen nur  $= 0,60$ , und bei  $-20^{\circ}$  steigt es bis zu  $0,90$ , so daß sie durch einen Temperatur-Unterschied von 50 Graden ihr Volum um  $0,3$  verändert. Bei  $-100^{\circ}$  würde sie sich bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre flüssig erhalten. Sie mischt sich nicht mit Wasser oder mit fetten Oelen; aber sie läßt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Naphtha, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff mischen. Durch Kalium wird sie mit einem Aufbrausen zersetzt, welches wahrscheinlich eine Reduction zu Kohlenoxydgas anzeigt. Kömmt die liquide Kohlensäure augenblicklich unter den gewöhnlichen Druck, so verflüchtigt sie sich mit einem Knall, wie von einem gleichen Gewicht angezündeten Schießpulvers, und wird sie in einem feinen Strahle gegen die Kugel eines Alkohol-Thermometers geblasen, so sinkt dieses bis auf  $-90^{\circ}$  herab. Mischt man flüssige Kohlensäure mit einem gewissen Volum Aethers, so verflüchtigt sich der Aether mit der Kohlensäure, beinahe ohne bedeutende Verminderung der Flüchtigkeit der letzteren; läßt man dieses Gemische in einem feinen Strahle gegen ein kleines Glasgefäß, welches Quecksilber enthält, ausströmen, so kann man auf diese Weise innerhalb weniger Secunden 50 Grammen Quecksilbers zum Erstarren bringen. Hält man einen Finger vor dieses Kälte-Löthrohr, so empfindet man ein nicht auszuhaltendes Gefühl.

Spritzt man einen feinen Strom flüssiger Kohlensäure in einen kleinen Glaskolben, so füllt sich dieser augenblicklich mit einem weissen Staub, oder mit einer weissen flockigen Substanz, die sich so fest an das Glas setzt, daß man sie nicht ohne Zer-

schlagung des Kolbens herausnehmen kann. Diese feste Substanz ist Kohlensäure in fester Form, wahrscheinlich verbunden mit Wasser, welches sie aus der Luft aufgenommen hat. In der Luft erhält sie sich einige Minuten, jedoch unter steter Verminderung und unter Zurücklassung von ein wenig Feuchtigkeit. Thilorier hat zu zeigen gesucht, daß die Temperatur, zu welcher die Kohlensäure bei ihrem Erstarren herabsinkt, nicht über  $-100^{\circ}$  sein kann, und daß die Ursache, warum sie sich nicht sogleich verflüchtigt, theils darin liegen müsse, daß diese Temperatur durch ihre Verdunstung sich erhalte, theils aber in der größeren Cohäsion, welche zwischen den kleinsten Theilchen in einem festen Körper wirksam sei. Vielleicht hat auch die Gegenwart von Wasser einigen Theil daran. Legt man die feste Kohlensäure auf die Hand, so gleitet sie davon ab, gleich als wenn man Salmiak auf ein stark erhitztes Metallblech wirft, aus dem Grunde, weil sie eine Atmosphäre von Kohlensäuregas zwischen der warmen Fläche und der Kohlensäure bildet, welche die Berührung aufhebt und jede Art von Friction vernichtet. Die französische Academie der Wissenschaften hat ihre Mitglieder Thénard, Dulong und Arago beauftragt, diese Angaben zu prüfen; der Bericht darüber ist noch nicht mitgetheilt, wird aber gewiß von jedem Freund der Wissenschaft mit großem Interesse erwartet.

Bischoff \*) hat die Temperatur von Kohlensäuregas untersucht, welches aus einem Flintenlauf auströmt, in dessen Ende es durch starkes Glühen aus kohlensaurer Kalkerde ausgetrieben wird; er fand, daß es nur  $31\frac{1}{4}^{\circ}$  hatte, ungeachtet die Mün-

Temperatur-  
Veränderung  
durch Ent-  
wicklung  
von Kohlen-  
säuregas

\*) Poggend. Annal. XXXV. 161.



nung des Flintenlaufs eine Temperatur von  $+62\frac{1}{2}^{\circ}$  zeigte. Dafs das Gas, ungeachtet es aus einem glühenden Körper entwickelt wurde, keine höhere Temperatur besafs, wurde natürlicher Weise der Wärme zugeschrieben, welche es bei seiner Trennung von der Kalkerde bindet; als er aber das Gas auf nassem Wege aus kohlensaurer Kalkerde mittelst Schwefelsäure entwickelte, und das Gemisch dabei nur bis  $+50^{\circ}$  erhitze, hatte das Gas  $+30^{\circ}$ , und wenn die Temperatur des Gemisches mit einer weniger verdünnten Säure bis auf  $+100^{\circ}$  stieg, so hatte das Gas  $+56^{\circ}$ . Diese Verschiedenheiten scheinen mir durch Nebenumstände bedingt zu sein, die wir nicht richtig einsehen, und die vielleicht von gleicher Natur sind, wie die, welche bewirken, dafs Wassergas, aus einer Flüssigkeit von  $+150^{\circ}$  Temperatur entwickelt, nicht mehr als  $+100^{\circ}$  Temperatur hat.

Kohlensäure-  
gehalt der  
Luft.

Watson \*) hat über den Kohlensäuregehalt der Luft in und bei der Stadt Boston Versuche angestellt, und zwar auf die Weise, dafs er in einen grossen Glasballon ein bekanntes Volum Kalkwasser gofs, welches mehr betrug, als zur Ausfällung des Kohlensäuregases der Luft nöthig war; den Kalkgehalt des Wassers bestimmte er sowohl vor, wie nach dem Versuche, und zwar mittelst bestimmter Volumina von verdünnter Schwefelsäure. Die Mittel-Quantität des Kohlensäuregases betrug in der Stadt  $5\frac{1}{3}$  Zehntausendtel vom Volum der Luft, das Maximum war 8,62 Zehntausendtel, und das Minimum 4,196 Zehntausendtel. Auf dem Lande war die mittlere Menge 4,135, das Minimum 3,614, und das Maximum 4,739 Zehntausendtel. (S. Jahresb. 1832, p. 61.)

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 75.

Aimé\*) hat angegeben, daß Kohlenwasserstoffgas im Minimum,  $\text{CH}^2$ , weder von concentrirter wasserhaltiger, noch von wasserfreier Schwefelsäure absorbiert werde; dagegen fand er, daß das übildende Gas,  $\text{CH}$ , von der wasserhaltigen absorbiert, und von der wasserfreien ganz zerstört wurde, unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von schwefligsaurem Gas, so daß also diese beiden Gase vielleicht auf diese Weise quantitativ geschieden werden können.

Kohlenwasserstoff im Minimum.

Everitt\*\*) hat vorgeschlagen, zum medicinischen Gebrauche vorzüglich eine Cyanwasserstoffsäure anzuwenden, welche jedes Mal frisch aus Salzsäure von bestimmter Stärke und Silbercyanid bereitet wird. Nachdem man das Silbercyanid in einer fast vollgefüllten Flasche eine Weile mit einer abgewogenen Menge Salzsäure, die zur Zersetzung genau hinreicht, geschüttelt hat, läßt man das Silberchlorid absetzen, und gießt die geklärte Säure davon ab. Ein Minimum überschüssiger Salzsäure kann keinen übeln Einfluß herbeiführen, und veranlaßt, daß sich die Cyanwasserstoffsäure erhält. Als eine gute Probe, ob die flüssige Blausäure Salzsäure oder Schwefelsäure enthalte, gibt er an, daß man sie, nach Barry, mit Ammoniak sättigen und dann verdunsten solle, wobei die Ammoniaksalze der fremden Säuren zurückbleiben und leicht untersucht und erkannt werden können.

Cyanwasserstoffsäure.

Eine schnellere Art, um sogleich zu erkennen, ob die Blausäure eine fremde Säure enthält, ist von Geoghegan\*\*\*) empfohlen worden. Sie besteht

\*) Journ. de Pharm. XXXI. 80.

\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 97.

\*\*\*) A. a. O. VII. 400.

darin, zu einigen Tropfen derselben ein Krystallblättchen des Doppelsalzes von Quecksilberoxyd und Jodkalium zu setzen. Durch den geringsten Gehalt an Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsäure in der Blausäure wird das Jodkalium zersetzt und das Blättchen durch freigewordenes Quecksilberoxyd roth.

**Melonkalium.** Im vorigen Jahresb., p. 114 u. 129., erwähnte ich eines von Liebig entdeckten Kalisalzes, dessen Zusammensetzung er nicht richtig ausmitteln konnte. Es war durch Zusammenschmelzen des Melons ( $C^6 N^8$ ) mit Kalihydrat, Auflösen der Masse im Wasser und Krystallisiren erhalten worden. Dieses Salz erhielt nachher auch Leop. Gmelin \*), indem er Cyaneisenkalium so lange mit Schwefel zusammenschmolz, als noch eine herausgenommene Probe beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen die Bildung von Berlinerblau zeigte, das Schwefelcyankalium dann mit Wasser auszog, die Lösung zur Trockne verdunstete, und den Rückstand mit Alkohol kochte, welcher nach dem Erkalten und längerer Ruhe ein blumenkohlähnlich krystallisirtes Salz absetzte. Nach der von ihm damit gemachten Untersuchung enthält dieses Salz einen eigenthümlichen, electronegativen Körper, welcher mit Säuren ausgefällt werden konnte. Dieser Körper ist eine Verbindung von Melon mit Wasserstoff, oder

**Melonwasserstoffsäure.** Melonwasserstoffsäure. Am besten erhält man sie, wenn das nach Gmelin's oder Liebig's Methode bereitete und gehörig gereinigte Kalisalz in ein wenig kochendem Wasser aufgelöst und mit concentrirter Essigsäure vermischt wird, wodurch ein weißer flockiger Niederschlag erzeugt wird. Das

---

\*) Annal. der Pharm. XV. 252.

Gemisch wird dann bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand zieht Alkohol, der mit etwas Essigsäure versetzt worden ist, essigsaures Kali aus, und läßt Melonwasserstoffsäure zurück, die mit Alkohol abgewaschen wird. — Die Lösung des Salzes kann man auch mit einem Blei- oder Kupfersalze fällen, den mit kochendem Wasser wohl ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen, und dann die Säure mit kochendem Wasser ausziehen. Nach der ersten Methode bereitet, ist sie ein weißes erdiges Pulver. Bei der letzten Methode wird sie während des Erkaltes in weißen undurchsichtigen Häutchen erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, und ihre Lösung in Wasser röthet kaum merklich das Lackmuspapier. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefäße wird sie citronengelb; und dieser citronengelbe Körper verschwindet allmählig, während sich Cyanammonium entwickelt, und ein fester, weißer Körper an den niederen Theilen des Gefäßes sublimirt. Von Kali wird sie nur durch langes Kochen aufgelöst. Salpetersäure löst die Melonwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf, und Wasser fällt sie daraus partiell aus; auch kann die Salpetersäure davon wieder abgedunstet werden. Eine gesättigte Lösung dieser Säure in kochendem Wasser wird beim Erkalten milchig getrübt, obwohl sich nur wenig daraus absetzt. Alkohol löst sehr wenig davon auf. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Bleisalzes bestimmt; dieses Salz verliert bei  $+100^{\circ}$  3 Atome Wasser = 11,226 Procent. Dabei behält es noch 2 Atome, wovon das eine in einem Bade von Chlorcalcium ausgetrieben werden kann. Der Wasserverlust ist dann = 14,968 Procent. Der Rückstand ist entweder eine Verbindung von Blei-

oxyd mit Melonwasserstoffsäure, oder, was wahrscheinlicher ist, Melonblei mit 1 Atome Wasser  

$$= \text{Pb} + \text{N}^{\circ} \text{C}^{\circ} + \text{H}.$$

Das Melonkalium hat, nach Gmelin, folgende Eigenschaften: Es bildet eine hellgelbe, undurchsichtige, zusammengebackene Masse, schmeckt bitter, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, schmilzt beim Erhitzen, und entwickelt dabei kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium. Durch Schmelzen mit Salpeter wird es zersetzt, wobei es sich aufbläht, aber nicht verpufft. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. Seine in der Siedhitze gebättigte Lösung erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Alkohol löst selbst beim Kochen wenig davon auf. Säuren fällen daraus die Melonwasserstoffsäure. Es fällt die Salze der Erden und Metalloxyde.

*Metalle.*  
 Eigenschaft  
 derselben, die  
 Vereinigung  
 gasförmiger  
 Körper zu  
 bewirken.

In Beziehung auf Faraday's Erklärungsweise der Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas mit einander zu verbinden (Jahresb. 1836, p. 25.), in Betreff welcher ich bemerkte, daß sie die Unvollkommenheit habe, nicht auf alle Metalle anwendbar zu sein, hat Henry \*) eine Untersuchung angestellt, um zu ermitteln, wie weit dies wirklich gegründet ist. Er fand, daß Kupfer, Eisen, Zink, gut ausgebrannte Holzkohle und reines Glaspulver diese Eigenschaft nicht besitzen, wenn sie nicht bis nahe zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt worden sind, ganz so, wie es Thénard und Dulong schon längst gefunden haben. Dann versuchte er, diese und andere Metalle in den fein vertheilten Zustand zu versetzen, in welchem sie bei der Reduction durch Wasserstoffgas erhalten werden, in der Hoffnung, daß sie dann diese Wir-

\*) Annal. der Pharm. VI. 354.

Einfluss müßten, aber sie waren auch dann unwirksam. Erst wenn sie bis zu dem Grade erhitzt worden waren, bei welchem ihre Oxyde durch Wasserstoffgas reducirt werden konnten, unter welcher Temperatur die Metalle sich bereits oxydirt hätten, konnte das Metall durch einen Strom von Wasserstoffgas im Glühen erhalten werden, aber dann deutlich durch eine Art von beständigem Oxydations- und Reductions-Wechsel. Die Versuche wurden mit Kupfer, Eisen, Nickel, Blei und Silber gemacht. Aus diesen Versuchen schließt Henry, daß Faraday's Vermuthung richtig sei; daß aber die Ursache, warum Platin mit diesen Metallen nicht statt findet, begründet sei, daß sie bei einer gewissen niedrigeren Temperatur eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als der Wasserstoff, und führt zu seiner Meinung an, daß das Platin ein Metall sei, welches aus Chlorgas und Wasserstoffgas aus dem Platin nicht mit einander verbinde, weil seine Verwandtschaft zum Chlor die Einwirkung verbinde, während dieses der Fall, so müßten Gold und Silber ebenfalls diese Eigenschaft des Platins besitzen, Osmium und Rhodium, welche sie in einem hohen Grade haben, dagegen nicht, weil diese eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, welche wenigstens weit größer ist, als die Verwandtschaft zum Chlor und Goldes.

Herr von Bunsen (dort) hat in Betreff seiner Vermuthung die Oxydation der Metalle in trockner Luft, deren allgemeine Resultate im Jahresberichte, p. 133., angegeben wurden,

Oxydation  
der Metalle  
auf Kosten  
der Luft.  
Arsensub-  
oxyd.

Die Abhandlung ist der Academie der Wissenschaften eingereicht, und ist nicht publicirt.

die ausführlicheren Details mitgetheilt. Es wurde angeführt, daß in trockner Luft selbst das Kalium nicht oxydirt werde, daß aber in einer Luft, die im Maximum der Feuchtigkeit erhalten wird, mehrere Metalle sich oxydiren; unter diesen das Arsenik. Wird pulverisirtes Arsenik unter eine Glocke gebracht, unter der sich eine Schale mit Wasser befindet, so oxydirt es sich zu einem schwarzen Pulver, aber langsamer bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, als zwischen  $+30^{\circ}$  und  $+40^{\circ}$ . v. Bunsendorff fand, daß 100 Theile dabei nahe 11 Theile an Gewicht zunehmen, was  $2\text{As} + \text{O}$  entspricht. Wird das Arsenik aber in lufthaltiges Wasser gelegt, oder so, daß es sich gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung findet, so oxydirt es sich nicht zu Arseniksuboxyd, sondern zu arseniger Säure. In luftfreiem Wasser verändert es sich nicht. Im Uebrigen richtete v. Bunsendorff seine Aufmerksamkeit auf die Beschaffenheit der Oberfläche der Metalle; die blanke Seite des Arseniks z. B., welche sich bei der Sublimation desselben an dem Glase bildet, widerstand der Oxydation bei allen diesen Versuchen weit besser, als die rauhe, krystallinische, welche sich auf der inneren Seite daraus erzeugt.

Wismuth.

Wismuth wird weder in trockner noch in feuchter Luft verändert; befindet es sich aber mit Luft und Wasser in Berührung oder in lufthaltigem Wasser, so bilden sich zuerst leichte Flocken, welche das Hydrat des Oxyds zu sein scheinen, und hierauf fängt das Metall an, sich auf der Oberfläche mit feinen, hochgelben Krystallen von Wismuthoxyd zu bedecken. Kann dabei zugleich auch Kohlensäure einwirken, so bilden sich hier und da weiße Krystallblättchen, welche sowohl Kohlensäure als Was-

ser enthalten; und welche eine Verbindung des Carbonats mit dem Hydrat zu sein scheinen. Dabei wird die Oberfläche des Metalls rothbraun, welche Farbe nach einigen Monaten in's Veilchenblau und hierauf in's Himmelblau übergeht. Diese Farbenveränderung geht auch vor, wenn Kohlensäure dabei nicht mitwirkt, und sie geht mit der Zeit und in einer verkorkten Flasche in dunkel Braungrau über. Werden die Stücke herausgenommen und abgetrocknet, so findet man den neuen Ueberzug etwas krystallinisch, was der Anfang zur Bildung von Suboxyd zu sein scheint.

Das Blei mit rein metallischer Oberfläche bedeckt sich in feuchter Luft bald mit einem Häutchen von Suboxyd. Innerhalb einiger Stunden ist die Oberfläche schon gelblich, die hierauf nach einander die Farben des Regenbogens annimmt, bis sie mit der grauen Farbe des Suboxyds den Schluss macht, worauf das Häutchen nicht mehr dicker wird. Reines metallisches Blei fängt, wenn man es in reines, aber lufthaltiges Wasser legt, bald an, sich mit einer Wolke von Bleioxydhydrat zu umgeben, welches sich auch in dem Wasser löst, was dadurch eine schwache alkalische Reaction bekommt. v. Bohnsdorff fand, daß sich auch das gegläthete Bleioxyd in Wasser löst, etwa 1 Theil in 7000 Theilen, und daß diese Lösung an der Luft durch Kohlensäure sogleich getrübt wird \*). Ist Kohlensäuregas mit-

Blei.  
Suboxyd des-  
selben.

\*) Brendecke und Siebold (Buchner's Repert. 2te Reihe, III. 155 u. 174.) geben an, bei Versuchen über die Löslichkeit des Bleioxyds in reinem Wasser gefunden zu haben, daß es darin vollkommen unlöslich sei. Brendecke fand die Flüssigkeit wohl vor dem Filtriren alkalisch reagirend, aber nicht nachher. Dabei kann man wohl fragen, ob das Filtrirpapier so frei von Gyps und kohlensaurem Kalkerde gewesen



wirkend, so bilden sich kleine weisse Krystallblättchen, welche v. Bonsdorff als Hydro-Carbonat erkannte. Die kleinste Menge einer fremden Substanz, besonders salzartiger Natur, verhinderte die oxydirende Einwirkung des lufthaltigen Wassers auf das Blei. Salpetersaure Salze machen dabei jedoch eine Ausnahme, indem diese in ziemlich bedeutender Menge beigemischt werden können, ohne daß dadurch die Oxydation verhindert werde. Diese Oxydation des Bleies ist so empfindlich für die Reinheit des Wassers, daß man sie dafür als Reagens benutzen kann; wirft man nämlich etwas Feilspähne von Blei auf die Oberfläche von Wasser, so sieht man in einigen Minuten von jedem Theilchen eine weisse Wolke sich niedersinken, wenn das Wasser rein war; enthält aber das Wasser nur eine sehr kleine Menge eines schwefelsauren oder salzsauren Salzes, so erfolgt keine Veränderung.

v. Bonsdorff fand ferner, daß auf Feilspähnen von Blei, wenn man sie, anstatt in lufthaltigem Wasser in völlig ungestörter Ruhe sich zu Hydrat oxydiren zu lassen, in eine mit Wasser beinahe vollgefüllte Flasche schüttet, sogleich darin verschließt und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang schüttelt, bloß Suboxyd auf der Oberfläche, aber kein in Wasser aufgeschlämmtes Bleioxydhydrat entsteht. Den Verlauf hierbei erklärt v. Bonsdorff so, daß, wenn die Bleikörner ruhig liegen, zwischen dem Blei und seinen oxydirten Theilen electriche Strömungen entstehen, welche auf gewissen Stellen eine höhere Oxydation bestimmen, welche, wie er gefunden hat, mit der Zeit

---

sei, daß diese keine Veranlassung zur Abscheidung des Oxyds gegeben haben? Der geringste Gehalt fremder Substanzen in dem Wasser verhindert wenigstens die Auflösung des Oxyds.

bis zur Bildung von Mennige gehen kann, daß aber bei dem Schütteln diese Strömungen unaufhörlich gestört, und die Oberfläche der Bleikörner überall gerade zu Suboxyd oxydirt werden, welches, wenn es einmal entstanden ist, das Blei vor aller ferneren Oxydation schützt, wenn es auch mit dem Wasser in Ruhe gelassen wird.

Zink wird nicht in feuchter Luft oxydirt, schlägt sich aber Wasser darauf nieder, und kommt die Kohlensäure der Luft hinzu, so erhält es einen weißen Beschlag, welcher das gewöhnliche Hydrocarbonat ist.

Eisen wird ebenfalls nicht in feuchter Luft oxydirt, wenn es dabei nicht naß wird; sind aber Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigdämpfe u. s. w. gegenwärtig, so rostet es bald. Hat das Eisen Ritze, so entstehen darauf in feuchter Luft leicht Oxydpunkte, und sind diese einmal entstanden, so erstrecken sie sich weiter, vermuthlich durch eine electrische Tension zwischen dem Eisen und seinem Oxyd.

Fuchs \*) hat zwei Methoden angegeben, um mit wenigen Kosten das Lithion aus Glimmer auszuscheiden. a) Der Lepidolith wird mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Theilen ungelöschter Kalkerde  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden geglüht, und hierauf die Masse 2 bis 3 Monate lang der Einwirkung von feuchter Luft und Wasser ausgesetzt, mit welchem letzteren sie zuweilen begossen wird, aber so, daß das Wasser nicht abfließen kann. Dann wird sie zu Pulver zerrieben und mit Wasser behandelt, welches daraus sowohl Kali als Lithion auszieht, worauf die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockne verdunstet wird.

*Alkali bildende Metalle.  
Lithion.*

\*) Journ. für pract. Chemie. V. 320.

Der Rückstand ist ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Lithion, welche auf die Weise getrennt werden, daß man diese Salze mit Wasser und ein wenig Weingeist behandelt, worin sich das kohlensaure Kali, unter Zurücklassung des kohlensauren Lithions, auflöst. b) 7 Theile Lepidolith werden mit 2 Theilen calcinirtem Vitriol geglüht, wobei man jedoch darauf zu achten hat, daß das Gemenge nicht schmilzt, wozu es Neigung hat. Die erkaltete und gepulverte Masse wird mit Wasser ausgekocht, worin sich schwefelsaures Kali und schwefelsaures Lithion auflösen, deren Lösung man zur Trockne verdunstet, und aus dem Rückstande das Lithionsalz mit Wasser, dem man vorher ein wenig Weingeist beigemischt hat, auszieht. Eine andere, ebenfalls von Fuchs angegebene Methode, das Lithion darzustellen, werde ich in dem Artikel: Mineralogie, beim Triphyllin anführen.

Setterberg \*) hat gefunden, daß Spodumen, als feines Pulver mit Kohle gemengt (am besten durch Vermischen mit Oel oder Zucker und nachheriges Verkohlen) in einem glühenden Porcellanrohr einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so leicht zersetzt werde, daß das Lithionsalz hierauf in Wasser aufgelöst und daraus abgeschieden werden kann.

Baryt- und  
Strontian-  
erdehydrat.

Phillips \*\*) hat die Krystalle des Baryterde- und des Strontianerdehydrats analysirt, und gefunden, daß die ersten 54,2, und die letzteren 63,38 Proc. Wasser enthalten, was 10 Atomen Wasser entspricht, verbunden mit 1 Atom der alkalischen Erden. \*

Arthurus \*\*\*) hat folgende Bereitungs-Methode

\*) Privatim mitgetheilt.

\*\*) Journ. de Pharmacie, XXI. 150.

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 174.

des Baryterdehydrats angegeben, welche recht anwendbar ist, wenn man sich nicht der von Thénard vorgeschriebenen Methode, nach welcher man salpetersaure Baryterde in einer Retorte von echtem Porcellan glüht, bedienen kann: Man vermischt 130 Theile krystallisirter salpetersaurer Baryterde mit  $87\frac{1}{2}$  Theilen Eisenspäne, und erhitzt das Gemenge in einem guten hessischen Tiegel, bis die Masse anfängt zu schmelzen. Nach dem Erkalten wird sie zu Pulver zerrieben und mit Wasser so lange ausgekocht, als frisches Wasser noch etwas auflöst. Die Lösung wird dann bis zu  $\frac{2}{3}$  abgedunstet, und, vor Luftzutritt geschützt, erkalten gelassen, am besten an einem kalten Orte, oder durch künstliche Abkühlung. Hierzu wendet er ein Gemische von 48 bis 60 Theilen Wasser, 18 Theilen Salmiak und 24 Theilen Glaubersalz an. Das Hydrat krystallisirt in Prismen mit abgestumpften Kanten. Die Mutterlauge wird aufs Neue bis zu  $\frac{2}{3}$  abgedunstet und krystallisiren gelassen, und dieses noch so oft wiederholt, als darin noch etwas zurück ist. Diese Krystalle bestehen aus 36 Proc. Baryterdehydrat und 64 Proc. Krystallwasser =  $\text{BaH} + 16\text{H}$ . Das Hydrat scheint also mit ungleichen Mengen Wassers krystallisiren zu können. Arthus bemerkt, dafs, wenn die Lösung nicht stark abgekühlt würde, sondern langsamer bei gewöhnlicher Lufttemperatur krystallisire, octaëdrische Krystalle gebildet werden.

Vogel \*) hat gefunden, dafs, wenn man zu *Electronegative Metalle.*  
 2 Atomgewichten geschmolzenen Zinks 1 Atomge- *Arsenik.*  
 wicht fein zerriebenes metallisches Arsenik mischt, *Verbindung*  
 und die Masse mit einem irdenen Pfeifenstiel um- *desselben mit*

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 343.

Zink und mit rührt, die Verbindung beider Metalle nach einer Wasserstoff. Weile vor sich geht, wobei die Masse ohne Beihilfe äußerer Wärme in das heftigste Rothglühen geräth. Dabei wird ein wenig Arsenik verflüchtigt, das auf der Oberfläche der Masse mit einer blauweißen Flamme verbrennt. Nimmt man gleiche Atomgewichte von beiden, so findet dasselbe Feuer-Phänomen statt, aber nicht so stark, und die Verbindung erstarrt früher. Antimon bringt nicht dieselbe Feuererscheinung hervor.

Zerreibt man die letztere Arsenikzinkverbindung, nämlich  $\text{ZnAs}$ , zu Pulver, und übergießt dieses mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Arsenikwasserstoffgas, welches keine Spur von freiem Wasserstoffgas enthält, und welches von schwefelsaurem Kupferoxyd vollständig absorbirt wird. Dies scheint also die vortheilhafteste Bereitungsmethode des Arsenikwasserstoffgases zu sein. — Bei einigen Versuchen, welche Vogel mit dem Arsenikwasserstoffgase anstellte, fand er, daß es, dem Sonnenlichte ausgesetzt, ein schwarzes Pulver absetzt, welches beim Erhitzen mit Kupferoxyd keine Spur von Wasser gab, und also keinen Wasserstoff zu enthalten scheint; er hält es für Arseniksuboxyd. Auf welche Weise sich dieses in dem Arsenikwasserstoffgas bilden kann, ist nicht leicht zu erklären, zumal wenn kein Sauerstoff mit im Spiele war; und es, wie Vogel, von Arseniksuboxyd, welches in dem zur Zinkverbindung angewandten Arsenik enthalten gewesen wäre, abzuleiten, scheint mir aus theoretischen Gründen nicht zulässig zu sein. Es gelang Vogel nicht, das Gas weder durch Hitze noch durch Sonnenschein so vollkommen zu zersetzen, daß alles Arsenik abgeschieden, und sein Volumen um 50 Proc. vermehrt wurde, wie Soubeiran ge-

finden hat. Die Volum-Vergrößerung des Gases ging nicht weiter, als bis zu 25 bis 30 Proc., und hierauf konnte durch Erhitzung nichts mehr abgeschieden werden, wiewohl das Gas noch eine Kupferlösung fällte.

Christison hat gefunden, daß die glasige ar- Glasige arse-  
senige Säure nicht weiß und unklar wird, wenn nige Säure.  
man sie unter destillirtem Wasser aufbewahrt. Nach 6 Jahre langer Aufbewahrung hatte sie sich glasig erhalten, ohne daß die schon vor dem Hineinlegen weiß gewordene Schicht an Dicke zugenommen hatte.

Berlin \*) hat die Yttererde und ihre Salze Yttererde.  
untersucht. Aus diesen Versuchen führe ich hier in Betreff der Erde selbst das Folgende an: Die Erde wird auf die gewöhnliche Weise durch bernsteinsaures Kali von Eisenoxyd, und durch schwefelsaures Kali von Ceroxydul gereinigt. Die Lösung wird dann mit kaustischem Kali im Ueberschuß vermischt und mit dem Niederschlage digerirt, welcher dann abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird. Die geglühete Erde ist gewöhnlich rothbraun. Sie wird nun in der Kälte mit Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, behandelt, wobei Manganoxyd zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird mit viel Salmiak vermischt und hierauf mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird gewaschen, geglüht, und noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise behandelt, um in der Salmiakflüssigkeit auch die letzten Spuren von Mangan zurückzuhalten. Wenn man sie dann für rein hält, kann sie entweder mit Oxalsäure oder kaustischem Kali

\*) K. Vet. Acad. Handl. 1835. p. 209.

gefällt werden. Die geglühete Erde, aus dem oxalsauren Salze, hat einen Stich in's Gelbe, von dem Hydrat ist sie gelb. Diese Farbe scheint der Erde anzugehören, und sie ist bei der aus dem Hydrat stärker, weil sie dichter ist. — Durch gelindes Glühen in einem Strom von Sauerstoff hat ein höherer Oxydationsgrad derselben nicht hervorgebracht werden können.

Schwefelarsenik.

Pfaff\*) hat gefunden, daß, wenn eine Lösung der arsenigen Säure im Wasser mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, und der Niederschlag hierauf mit Wasser gekocht wird, sich etwas davon auflöst, was nach dem Verdunsten mit dunkler Farbe zurückbleibt. Dieses löst sich zum Theil wieder im Wasser auf, und wurde es mit ein wenig Salpetersäure versetzt, so zeigten Reagentien die Gegenwart von Schwefelsäure und arseniger Säure an. Wenn das Schwefelarsenik auf's Neue mit Wasser gekocht wurde, so löste sich bloß arsenige Säure auf. Beim dritten Male des Kochens löste sich wieder arsenige Säure auf; durch ferneres Kochen wurde dann aber nichts mehr aufgelöst. Pfaff zieht daraus den Schluß, daß das Schwefelarsenik dabei unter Zersetzung von Wasser in Schwefelwasserstoffgas und arsenige Säure verwandelt werde. Dabei bleibt es jedoch unerklärlich, warum die Zersetzung durch neues Wasser eine Grenze hatte.

Selen.  
Abscheidung  
desselben aus  
Schwefelkies  
und Trennung  
von Tellur.

Wehrle\*\*) hat gefunden, daß Selen aus selenhaltigem Bleiglanz oder Schwefelkies ausgezogen wird, wenn man diese mit Pottasche schmilzt, die Masse mit kochendem Wasser auszieht, und die erhaltene Lösung einige Tage der Luft aussetzt. Es

\*) Pharmac. Centralblatt, 1835, p. 477.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 455.

fällt daraus dann zuerst ein etwas schwefelhaltiges Selen und hierauf Schwefel allein nieder. Auf diese Weise erhielt er Selen sogar aus dem im Handel vorkommenden Schwefel.

Zur Scheidung des Tellurs von Selen gibt er folgende Methode an: Sie werden in Königswasser aufgelöst und die Lösung gekocht, bis kein Chlor mehr fortgeht; das, was dabei überdestillirt, wird zu der Lösung zurückgegossen, worauf man flüssige schweflige Säure so lange zusetzt, als sich noch ein rother Niederschlag zeigt, und dieser anfängt schwarz zu werden durch anfangende Fällung des Tellurs. Dann wird alles einige Tage in Ruhe gelassen, während dessen das Tellur von der noch zurückgebliebenen verdünnten Salpetersäure wieder aufgelöst wird und tellurfrees Selen zurückbleibt.

Malaguti\*) hat das blaue Wolframoxyd und das rothe Wolframchlorid untersucht. Nachdem er mehrere Methoden, das blaue stets gleich zu erhalten, versucht hatte, gelangte er zu folgender Bereitungsmethode: Reine Wolframsäure wurde in einer an eine Barometerröhre geblasene Glaskugel mit trockenem Wasserstoffgas bei einer Hitze reducirt, welche die Flamme einer gewöhnlichen einfachen Spirituslampe hervorbringt, womit so lange fortgefahren wurde, als sich noch Wasserdämpfe bildeten. In vier Versuchen fand er, daß 100 Theile Säure verloren hatten 3,024, 3,071, 3,067, 3,054, und daß sich das blaue Oxyd, wenn bei derselben Hitze Luft hindurchgeleitet wurde, genau wieder in 100 Theile Säure verwandelte. Dieses entspricht der Formel  $\ddot{W}$  oder  $\ddot{W} + \ddot{W}$ . Malaguti ist ge-

Wolfram.  
Blaues Oxyd  
und rothes  
Chlorid des-  
selben.

\*) Annales de Ch. et de Phys. LX. 271.



neigt, es als einen besonderen Oxydationsgrad zu betrachten.

Das von Wöhler entdeckte, rothe krystallisirte Chlorid, welches durch gelindes Erhitzen des Schwefelwolframs in einem Strom von Chlorgas erhalten wird, ist ebenfalls von ihm analysirt worden; nach ihm hat es die dem blauen Oxyde entsprechende Zusammensetzung, nämlich  $WCl^5$ . Er analysirte es durch Zersetzung mit Wasser und durch Glühen und Wägen der erhaltenen Wolframsäure, und fand durch drei sehr wohl übereinstimmende Versuche, wovon einer 51,61 Metall und 48,39 Chlor gab, diese Formel bestätigt. Er bemerkt jedoch, daß er Wöhler's Angabe, daß dieses Chlorid durch Wasser in Wolframsäure und Salzsäure zersetzt werde, richtig befunden habe, was nicht mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt, aber er überläßt es glücklicheren Forschern, beide mit einander in Einklang zu bringen. Dieses ist jedoch unmöglich; eine von beiden muß nothwendig unrichtig sein. Da gegen die Analyse kein begründeter Einwand gemacht werden zu können scheint, so hätte das Zersetzungsproduct durch Wasser näher untersucht werden müssen. Er fand zwar, daß das Wasser nichts anderes als Salzsäure enthielt; aber der weiße Niederschlag brauchte nicht nothwendig Wolframsäure zu sein. Er konnte ein farbloses Hydrat des blauen Oxyds sein, welches sich erst während der Behandlung höher oxydirte.

Auch hat er die anderen Chlorverbindungen analysirt. Das Chlorür gab ein wenig zu viel Chlor, was deutlich eine Folge der Schwierigkeit ist, das Chlorgas vollkommen mit dem Metalle zu sättigen. Die Analyse des Chlorids stimmte genau mit der Berechnung überein.

Darauf analysirte er die von Wöhler entdeckte goldfarbene Verbindung, welche durch Zusammenschmelzen von zweifach wolframsaurem Natron mit viel Wolframsäure und Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wird. Dieser Körper wurde durch Schmelzen mit Schwefel in ein Schwefelsalz verwandelt, und dieses dann auf die Weise analysirt, daß sowohl das Wolfram, als auch das Natron bestimmt wurde. Der Verlust war dann Sauerstoff. Wöhler bestimmte nur das Wolfram und berechnete das Natron. Aus Malaguti's Versuch folgt, daß diese Verbindung nicht Wolframoxyd-Natron sein kann. Er fand sie nämlich bestehend aus 6,03 Natron, 74,33 Wolfram und 19,64 Sauerstoff  $= \text{Na} \ddot{\text{W}} + \ddot{\text{W}} \ddot{\text{W}}$ , was nach der Rechnung 6,136 Natron, 74,878 Wolfram und 18,986 Sauerstoff gibt.

Die im vorigen Jahresberichte mitgetheilte Angabe von Brett und Bird, daß in der Masse, woraus die hessischen Tiegel verfertigt werden, Titan enthalten sei, hat Wöhler \*) geprüft und unrichtig befunden. Die Gründe, aus welchen Brett und Bird auf einen Titangehalt schlossen, passen eben so gut auf Kieselerde und Thonerde.

Titan in hessischer Tiegelmasse.

Döbereiner \*\*) gibt an, daß Osmium-Iridium durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum auf die Weise zersetzt wird, daß der nach Auslaugung des Schwefelalkali's bleibende Rückstand durch einmaliges Glühen mit 1 Theil kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter oxydirt werden kann. Die Lösung des Schwefelalkali's ist dunkelgrün und gibt

*Electropositive Metalle.*  
Iridium und Osmium.

\*) Poggend. Annal. XXXV. 527.

\*\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

mit Säuren einen dunkelgrauen Niederschlag von Schwefelmetallen.

Er gibt ferner an, daß das Osmium mit Leichtigkeit durch sehr wenig Ameisensäure metallisch gefällt werde, auch wenn die Lösung einen großen Ueberschuß von Kali enthalte. Das Metall fällt dann in Gestalt eines tief dunkelblauen Pulvers nieder, welches keinen Sauerstoff enthält, und welches so verbrennlich ist, daß es mit chlorsaurem Kali verpufft, wenn dieses damit gemischt und erhitzt wird.

Platin, auf  
nassem Wege  
reducirt.

Er hat ferner das Nähere der Versuche mitgetheilt, deren Resultate ich im letzten Jahresb., p. 151., anführte \*). Das durch Ameisensäure gefällte Platin absorbirt kein Wasserstoffgas, dagegen absorbiren 10 Gran des durch Zink gefällten Platins 0,42, des durch Zucker gefällten 0,75, und des nach Edm. Davy aus einer Lösung des schwefelsauren Platinoxyds in Alkohol gefällten 1,10 Cubiczoll Wasserstoffgas. Als er ihre Eigenschaft, Sauerstoffgas zu condensiren, untersuchte, fand er, daß dasselbe in absolut gleicher Menge aufgenommen wurde.

Die Eigenschaft der Salzsäure, ein damit übergossenes poröses Platin unwirksam zu machen, beruht darauf, daß der Sauerstoff in seinen Poren den Wasserstoff der Salzsäure oxydirt, während Chlorid, besonders aber Chlorür gebildet wird, womit sich die Poren ausfüllen. Daher muß die Masse nachher mit kohlensaurem Kali oder Natron ausgekocht werden, um ihr die frühere Eigenschaft wieder zu ertheilen. Der im vorigen Jahresb., p. 152., angeführte blitzähnliche Schein, welcher entsteht, wenn das neubereitete Platinpulver zum ersten Male

---

\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 10.

geglüht wird, beruht auf einer Portion darin eingeschlossener Kohle, welche auf Kosten des aufgesogenen Sauerstoffs verbrannt wird. Das Platinpulver hat nach Einsaugung von Sauerstoffgas die Eigenschaft, auch Oxalsäure langsam in Kohlensäure zu verwandeln; selbst oxalsäure und ameisensäure Salze verwandeln sich damit in kohlen-säure Salze.

Er hat ferner dasjenige Platin näher untersucht \*), welches durch Reduction des Platinoxyd-Eisenoxyds mit Wasserstoffgas und Ausziehen des Eisens mittelst Salzsäure erhalten wird. Er fand, daß dieses Platin, unabhängig von dem nach Bous-singault's Versuchen darin zurückgehaltenen Eisen (Jahresb. 1835, p. 122.), die Eigenschaft hat, Sauerstoffgas zu absorbiren, dessen heftige Entwicklung die Ursache des explodirenden Zerspringens ist, welche die Masse beim Erhitzen zeigt.

Nach Döbereiner's \*\*) Erfahrung kann das Platin leicht von Iridium, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen getrennt werden, wenn man die gemeinschaftliche Auflösung derselben mit einer sehr dünnen Kalkmilch fällt, welche das Platin nicht ausscheidet, bevor die Lösung nicht der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Wenn die filtrirte Auflösung hierauf mit Salzsäure sauer gemacht und mit Zink gefällt wird, so erhält man das Platin so fein zertheilt, daß es, nach Ausziehung des Palladiums mit Salpetersäure und nachherigem Behandeln mit kaustischem Kali, ein ausgezeichnetes Vermögen besitzt, Sauerstoffgas zu condensiren.

Trennung des  
Platins von  
Iridium.

Döbereiner hat den chromgelben Niederschlag analysirt, welcher durch Vermischung und

Platinoxyd-  
Natron.

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 308.

\*\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 17.

langes Digeriren des Platinchlorids mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß entsteht. Er besteht aus 79,99 Platinoxyd, 7,44 Natron, und 12,57 Wasser  $= \text{Na Pt}^3 + 6\text{H}$ . Mit verdünnten Sauerstoffsäuren kann man das Natron vollkommen daraus ausziehen, ohne daß sie etwas von dem Oxyd auflösen, und hat man sowohl das Platinchlorid als die Natronlösung sehr concentrirt angewandt, und dampft man sie zur Trockne ab, so erhält man das Oxyd von solcher Dichtigkeit, daß man selbst concentrirte Salpetersäure zum Ausziehen des Alkali's anwenden kann, ohne Oxyd aufzulösen.

Platinoxyd-  
Kalkerde.

Die im Jahresb. 1834, p. 141., erwähnte Verbindung, welche niederfällt, wenn eine Lösung von Platinchlorid zuerst mit Kalkmilch versetzt, dann filtrirt, mit Kalkwasser vermischt und nun dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichts ausgesetzt wird, ist von Döbereiner analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Platin . . . . .	53,023
Sauerstoff . . .	8,637
Kalkerde . . . .	12,664
Chlor . . . . .	9,368
Wasser . . . . .	17,650
	<hr/> 101,342

Zieht man von diesem Resultat 2,111 Sauerstoff als Aequivalent für Chlor ab, so bleiben 99,251, woraus sich dann ein Verlust von 0,749 ergibt. Eine spätere Analyse ist von Döbereiner d. J. \*) angestellt worden; diese gab 62,38 Platinoxyd, 9,35 Chlor, 12,68 Kalkerde und 17,37 Wasser. Döbereiner drückt diese Zusammensetzung mit der fol-

---

\*) Annual. der Pharmacie, XIV. 252.

genden Formel aus:  $3\text{CaCl} + 2\text{CaPt}^3 + 24\text{H}$ . Inzwischen sieht er diese Zahlen nicht als zuverlässig an.

Das Iridiumoxyd gibt mit Kalkerde keine entsprechende Verbindung. Das Palladiumoxydul aber, welches nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile durch die Kalkmilch abgeschieden wird, besitzt eine beinahe weiße Farbe und enthält Kalkerde; es scheint eine der Platinverbindung entsprechende Verbindung zu sein.

Mushet \*) hat gefunden, daß zinnhaltiges Kupfer, welches  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Proc. Zinn enthält, dem Einflusse der Salzsäure besser widersteht, als reines Kupfer, so daß beide Kupferarten in derselben Größe und Form, einige Tage lang der Einwirkung ein und desselben Art Salzsäure ausgesetzt, ungleich an Gewicht verloren, das reine Kupfer nämlich doppelt so viel und darüber, als das zinnhaltige; bei Mushet's Versuchen verlor das reine Kupfer 45, und das zinnhaltige nur 17 Proc. Daraus schließt er, daß das letztere weniger der Oxydation ausgesetzt sei, wenn es zu Schiffsbolzen und Beschlagsplatten angewandt werde. Dieses Resultat scheint mit dem von Humphry Davy im Widerspruch zu stehen, welcher fand, daß das unreine Kupfer in Salzwasser aus dem Grunde viel schneller zerfressen werde, weil das reine Kupfer negativ electrisch würde gegen kleine, in dem Metall sitzende, während seiner Erstarrung abgeschiedene Punkte von Legierungen mit Zinn und anderen oxydirbaren Metallen, die positiv electrisch werden, und daß kleine, beständige, hydro-electrische Ströme die vielen Lö-

Kupfer.  
Chemische  
Prüfung sei-  
ner Anwend-  
barkeit zum  
Schiffbe-  
schlag.

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 444.

cher verursachten, welche in den Beschlagplatten nach einiger Zeit entstehen.

Blei, Superoxyd desselben.

Rosenskiöld \*) hat zu zeigen gesucht, daß das braune Bleisuperoxyd, als electronegativer Electromotor, die meisten andern Körper übertrifft. Nach der von ihm angewandten Art der Messung gab Kupfer  $4^{\circ}$ , Silber  $4\frac{1}{2}^{\circ}$ , Gold  $5^{\circ}$ , Schwefelkies  $6^{\circ}$ , Braunstein  $6\frac{1}{2}^{\circ}$  und das Bleisuperoxyd  $9\frac{1}{2}^{\circ}$  Voneinanderweichen des Strohhalms an Volta's Electrometer. Rosenskiöld hält es für den am stärksten electronegativen der bekannten Körper. Ich habe es in einem electromagnetischen Multiplicator mit dem Vanadinsuboxyd, welches sonst einer der am stärksten electronegativen Körper ist, verglichen, aber dieses wird davon übertroffen. Inzwischen kann bei Versuchen mit diesen Körpern die Art von Electricitäts-Entwicklung, welche Becquerel beim Braunstein (p. 41.) gefunden hat, in Betracht kommen, so daß das Resultat nicht rein ist, als wenn Metalle gebraucht werden.

Bereitung des Zinnsesquioxids.

Fuchs \*\*) gibt zur Bereitung des reinen Zinnsesquioxids folgende Methode an: Man vermischt eine Lösung von Zinnchlorür in Wasser mit salzsaurem Eisenoxyd, bis die Lösung ihre Farbe verloren und einen schwachen Stich in's Blaugrüne erhalten hat; dann wird das Sesquioxydul aus der gelinde erwärmten Flüssigkeit mit frisch gefällter kohlensaurer Kalkerde, die aber nicht im Ueberschuß, sondern besser in der Menge zugesetzt wird, daß noch ein wenig Sesquioxydul ungefällt bleibt, niedergeschlagen. — Es verdiente in der That versucht zu werden, ob nicht ein in richtigen Ver-

\*) Poggend. Annal. XXXV. 46.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, V. 316.

Verhältnissen gemachtes Gemische von Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*) und Zinnchlorür das Zinnesquioxyd liefert, wenn es in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit kohlenisaurem Kali gefällt wird, wodurch die Schwierigkeiten, dieses Oxyd rein zu erhalten, noch geringer werden dürften. Fuchs Goldpurpur. hat außerdem gefunden, daß die mit Wasser verdünnte eisenhaltige Lösung des Zinnesquichlorürs zur Bereitung des Goldpurpurs angewandt werden kann, welcher damit ohne die geringste Schwierigkeit in seinem höchsten Grad von Schönheit erhalten wird.

Graham \*) ist durch seine Versuche über die Phosphorsäuren auf die Idee gekommen, daß die Isomerie in nichts anderem besteht, als in Verbindungen derselben Körper mit ungleichen Portionen Wassers, und darauf sich stützend, erklärte er die beiden isomerischen Oxyde des Zinns für Verbindungen mit verschiedenen Verhältnissen von Wasser, wiewohl er sich nicht getraut zu entscheiden, welches von beiden am meisten enthält. Diese Art wissenschaftlicher Philosophie ist jedoch auf keine Weise zu billigen, denn in der Voraussetzung, daß diese beiden Oxyde, gleichwie die Phosphorsäuren, eine verschiedene Sättigungs-Capacität haben, indem das Wasser bei dem einen die Rolle einer additionalen Basis spielte, so müßte doch hier, gleichwie bei den Phosphorsäuren, diesem Verhalten irgend eine Ursache zu Grunde liegen; diese kann nicht in dem Wasser oder in den Basen liegen, sondern sie muß in einem verschiedenartigen Zustand bei dem Oxyde selbst, gleichwie bei den Phosphorsäuren, gesucht werden, und dieser verschie-

Isomerische  
Modifikationen  
des Zinn-  
oxyds.

\*) *Annal. der Pharmacie*, XIII. 146.



dene Zustand bei gleich zusammengesetzten Körpern ist es, welchen wir Isomerie nennen. Graham hat auf eine höchst interessante Weise verschiedene Wirkungen der Isomerie erforscht; aber er hat offenbar darin Unrecht, daß er die Folgen davon als ihre Ursache betrachtet. Nach seiner Ansicht soll fatisirte Traubensäure dasselbe sein, was krystallisirte Weinsäure ist; wir wissen aber, daß diese zwei Säuren von gleicher Zusammensetzung, Salze von verschiedenen Eigenschaften bilden, aber mit einer absolut gleichen Anzahl von Atomen der Base und des Wassers. Ich wiederhole hier, was ich im letzten Jahresberichte bei Faraday's Erklärung der Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu condensiren, andeutete, daß darin mehr wissenschaftliche Klarheit liege, einzusehen, was noch nicht genügend erklärt werden kann, als in der Meinung, durch Speculation das ausgemittelt zu haben, zu dessen Ausmittlung die Wissenschaft noch keinen Schlüssel geliefert hat.

Kobalt.  
Oxyde des-  
selben.

Die verschieden gefärbten Oxyde und Hydrate des Kobalts sind sehr lange mit einer Unbestimmtheit bekannt gewesen, daß eine neue Untersuchung erforderlich wurde. Diese ist nun von Winkelblech \*) unternommen, und, wie es scheint, mit vieler Geschicklichkeit ausgeführt worden. Nach Proust nahm man bekanntlich an, daß das Kobaltoxyd 2 Hydrate bilde, ein blaues und ein rothes, so wie auch, daß das blaue in der Luft höher oxydirt und zum grünen Oxyd werde. Winkelblech hat gezeigt, daß nur das rothe ein Hydrat des Kobaltoxyds ist. Es wird erhalten, wenn man eine

Ko-

\*) Annal. der Pharmacie, XIII. 148. 253.

Lösung in der Wärme mit kaustischem Alkali fällt; in der Kälte entsteht aber nur ein blauer Niederschlag, auch wenn concentrirtes kaustisches Alkali im Ueberschuß angewandt wird.

Das Kobaltoxydhydrat ist rosenroth, wird an der Luft nicht höher oxydirt, und von kaustischem Ammoniak bei Abschlufs der Luft nicht aufgelöst, es löst sich aber darin auf, wenn Ammoniakgas zugegen sind; bei Luftzutritt löst es sich mit brauner Farbe auf. Dieses Hydrat besteht aus 80,656 Theilen Oxyd und 19,344 Theilen Wasser =  $\text{CoH}$ . Der rosenrothe Niederschlag, welcher durch Fällung eines Kobaltsalzes mit kohlensaurem Alkali erhalten wird, ist kein Hydrat, sondern eine Verbindung des Hydrats mit einem Carbonat. Er fand dafür die Zusammensetzung, welche bereits schon Setterberg (Jahresb. 1831, 112.) gefunden hat,  $= 2\text{CoC} + 3\text{CoH} + \text{H}$ .

Der blaue Niederschlag ist immer ein basisches Salz. Man erhält es am besten aus salpetersaurem Kobaltoxyd, welches, nachdem seine Lösung durch Erhitzen von Luft befreit und in einem verschlossenen Gefäße erkaltet ist, mit Ammoniak so gefällt werden kann, daß die überstehende klare Flüssigkeit farblos ist. Es ist fünffach basisches salpetersaures Kobaltoxyd. Sobald es an die Luft kommt, wird es höher oxydirt, oder wird zuerst etwas purpurig, dann grün, und endlich nach langer Zeit blau. Dieses Salz besteht nach einer genau angeführten Analyse aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd	69,415	69,178	6	69,422
Salpetersäure	16,500	16,582	1	16,703
Wasser	13,875	14,085	5	13,875

Es ist also  $\text{Co}^{\text{III}}\text{N} + 5\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ . — Der blaue Körper, welcher durch Behandlung des oxalsauren Kobaltoxyds mit kautischem Kali in der Kälte erhalten wird, muß sorgfältig vor Temperatur-Erhöhung geschützt werden, weil er sonst in Hydrat übergeht und roth wird. Er ist zweifach basisches oxalsaures Kobaltoxyd.

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd	67,632	67,469	3	67,487
Oxalsäure	22,125	22,024	1	21,723
Wasser	10,790	10,243	2	10,507

Dieses gibt die Formel  $\text{Co}^{\text{III}}\text{C} + 2\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ .

Oxydal-  
oxyde.

Die grüne Farbe, welche die basischen blauen Kobaltsalze durch Oxydation in der Luft annehmen, gehört wirklich einer Einmischung eines höheren Oxyds an; aber um diese Farbe hervorzubringen, bedarf es nur einer so kleinen Menge davon, daß, wenn diese grüne Lösung mit Oxalsäure gekocht wird, wodurch oxalsaures Kobaltoxyd und eine grüne Lösung gebildet werden, welche letztere bei fortgesetztem Kochen Kohlensäure ausgibt und oxalsaures Kobaltoxyd fallen läßt, die entwickelte Kohlensäure nur  $\frac{1}{4}$  Proc. Sauerstoff im Ueberschuß entspricht. Diese Menge ist also so gering, daß nicht bestimmt werden kann, in welchem Atom-Verhältnisse die grüne Verbindung zusammengesetzt sein kann.

Wird der grüne Körper lange dem Einfluß von lufthaltigem Wasser ausgesetzt, so wird er am Ende gelb. Ist dazu basisches salpetersaures Kobaltoxyd angewandt worden, so ist die Flüssigkeit von aufgelöstem salpetersauren Kobaltoxyd roth gefärbt. Auch dieses gelbe Oxyd hat eine Zusammensetzung, welche nicht so leicht zu bestimmen ist, weil es Salpetersäure und überschüssigen Sauerstoff zugleich

enthält. Nach einem von Winkelblech angeführten Versuch soll es zusammengesetzt betrachtet werden können aus  $\text{Co}^{\text{N}} + \text{Co}^{\text{O}} \text{Co}$ ; gleichwohl kann es aber auch  $\text{Co}^{\text{N}} + \text{Co} \text{Co}$  sein.

Wenn fein zertheiltes Kobalt, wie es z. B. durch Reduction des Kobaltoxyds oder dessen Hydrats mittelst Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze erhalten wird, der freien Oxydation bei starkem Rothglühen ausgesetzt wird, so hört seine Gewichtszunahme auf, wenn 100 Theile Kobalt 32 Theile Sauerstoffgas aufgenommen haben. Dieses ist  $\frac{1}{4}$  mehr als zur Bildung von Kobaltoxyd erforderlich ist. Das Pulver ist sammetschwarz, und da es bei drei Versuchen bei demselben Punkte in der Gewichtsvermehrung stehen blieb, so hält es Winkelblech für eine bestimmte Verbindung. Diese kann mit  $\text{Co} + 4 \text{Co}$  ausgedrückt werden; wenn aber dieses Oxyd so lange in ganz schwachem Glühen erhalten wird, als es an Gewicht noch etwas zunimmt, so nehmen 100 Theile Kobalt 36,2 Theile Sauerstoff auf, was  $\frac{1}{4}$  mehr ist, als zur Bildung von Oxyd nöthig wäre, und entspricht also der für manche Metalle gewöhnlichen Verbindung von 3 Atomen Metall mit 4 Atomen Sauerstoff  $= \text{Co} \text{Co}$ . Dieses Oxyd gibt mit Oxalsäure ein eignes grünes Salz, welches bei den Salzen erwähnt werden soll.

Winkelblech fand, daß, wenn salpetersaures Kobaltoxyd in gelinder Hitze geschmolzen wird, Stickoxydgas und salpetrige Säure entwickelt werden, und sich metallisch glänzende Körner absetzen, bis zuletzt die ganze Masse stahlgrau und fest geworden ist. Sie hält hartnäckig Salpetersäure zurück, und muß daher zum feinen Pulver zerrieben und nachher unter Umrühren so lange gelinde er-

Höheres  
Kobaltoxyd.

hitzt, werden, als noch salpetrige Säure fortgeht. Beim Glühen gibt dieses Oxyd Sauerstoff und verwandelt sich in Oxydoxydul. Von 2 Analysen, wovon die eine durch Reduction mit Wasserstoffgas gemacht wurde, erhielt er dafür folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobalt	70,833	71,043	2	71,098
Sauerstoff	29,000	29,101	3	28,902

In Betreff seiner Zusammensetzung ist es also dem Eisenoxyd analog, nämlich  $= \text{Co}$ .

Die Existenz dieses Oxyds veranlasste Winkelblech, die Nomenclatur der Kobaltoxyde zu verändern, und er nennt daher das gewöhnliche Kobaltoxyd jetzt Kobaltoxydul. Diese Bezeichnung muß beim Nickel und Kobalt mit um so viel größerem Rechte nachgeahmt werden, als dadurch die Nomenclatur mit der der Eisen- und Manganoxyde in Uebereinstimmung kommt. Ich werde also in dem Folgenden von dieser Veränderung Gebrauch machen.

Das Kobaltoxyd kann in Gestalt von Hydrat erhalten werden, wenn Kobaltoxydul durch Chlor oxydirt wird, entweder auf die Weise, daß man in ein Gemisch von seinem Hydrat und Wasser einen Strom Chlorgas bis zur völligen Sättigung einleitet, oder indem man eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit einem Gemisch von unterchlorigsaurem Natron und kaustischem Kali fällt. Ohne Kalizusatz würde eine Portion des Oxyds in der frei werdenden Salpetersäure aufgelöst bleiben. Um der Unsicherheit in dem Resultate, welche Hef's's Arbeit über dieses Oxydhydrat (Jahresbericht 1884, p. 119) darbietet, zu entgehen, analysirte er es mit

Oxalsäure, wobei er Kohlensäuregas, welches  $\frac{1}{4}$  von seinem Volum Sauerstoffgas entsprach, und oxalsaures Kobaltoxyd von bekanntem Kobaltgehalt erhielt. Auf diese Weise fand er, daß das Hydrat besteht aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobalt	53,975	53,689	2	53,655
Sauerstoff	21,351	21,891	3	21,810
Wasser	24,504	24,420	3	24,534

Es besteht also aus  $\text{CoH}^3$ .

Das Kobaltoxydhydrat hat folgende Eigenschaften: Es wird nicht von Ammoniak aufgelöst, wodurch es sich von dem des Nickels unterscheidet, sondern es zersetzt das Ammoniak, wird dabei reducirt und löst sich in dem übrigen Ammoniak auf. Dagegen wird es beim Erwärmen von einer concentrirten Lösung des oxalsauren Ammoniaks unter Entwicklung von Ammoniak zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst. Oxalsäure löst das Oxyd zu einem grünen Salze auf, wobei jedoch Oxyd und Säure reducirt werden zu Oxydoxydul. Weinsäure, Citronensäure und Traubensäure werden auf Kosten seines Sauerstoffs zersetzt, und Oxydul wird dann in den übrig gebliebenen Theilen der Säuren aufgelöst. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure verbinden sich mit dem Kobaltoxyde; die Lösung ist braun, wird aber durch Licht und Wärme so leicht zersetzt, daß ein oxydulfreies Salz damit schwerlich erhalten werden kann. Auch Salzsäure löst dieses Oxyd in der Kälte auf; es wird aber darin bald unter Entwicklung von Chlor zersetzt. Auf trockenem Wege kann eine dem Oxyd entsprechende Chlorverbindung nicht hervorgebracht werden. Essigsäure löst das noch feuchte Hydrat lang-

sam, aber vollständig und mit einer so intensiv braunen Farbe auf, daß einige wenige Tropfen dieser Lösung einer ganzen Bouteille Wasser eine weingelbe Farbe ertheilen. Diese Lösung erträgt das Kochen, ohne zersetzt zu werden; durch eine lange fortgesetzte Einwirkung des Sonnenlichts wird sie aber allmählig desoxydirt. Ein geringer Mangengehalt benimmt dem Kobaltoxydhydrat gänzlich seine Löslichkeit in Essigsäure. Diese braune Lösung wird sowohl durch kaustische, wie kohlensaure Alkalien mit brauner Farbe gefällt, und so auch durch Ammoniak; hierdurch wird sie aber nur partiell gefällt. Schwefelwasserstoff und Ammonium-Sulfhydrat fällen sie mit schwarzer Farbe. Oxalsaure Salze nehmen davon allmählig eine grüne Farbe an. Salze mit Mineralsäuren bilden darin allmählig Kobaltoxydulsalz. Durch Jodnatrium wird sie rothgelb; phosphorsaures und arseniksaures Kali geben einen braunen, und Cyaneisenkalium einen dunkelrothen Niederschlag. Ein Ueberschuß des Fällungsmittels nimmt das Cyan aus dem Gefällten, und verwandelt sich damit in Kaliumeisencyanid, während der Niederschlag dadurch zu Kaliumkobaltcyanür wird. Uebrigens ist es bekannt, daß es ein von L. Gmelin entdecktes lösliches Doppelsalz gibt, welches Kobaltcyanid enthält.

Kobaltsäure  
existirt wahr-  
scheinlich  
nicht.

Die vermuthete Existenz einer Kobaltsäure hält Winkelblech für zweifelhaft; denn sie kann nicht allein, in Verbindung mit Basen erhalten werden sie fällt kein Erd- oder Metallsalz, die Lösungen aber, welche man als Kobaltsäure enthaltend betrachten kann, geben mit kaustischem Kali einen braunen Niederschlag, welcher nach den übereinstimmenden Resultaten von zwei Analysen  $= \text{CoH}^2$  ist. Wenn das Oxyd mit Ammoniak gefällt wird,

es entsteht keine Gasentwicklung, zum Beweise, daß die Flüssigkeit keinen höheren Oxydationsgrad enthält, welcher im Fällungsmomente zersetzt würde.

Winkelblech hat ferner den Niederschlag analysirt, welcher in Auflösungen von Nickelsalzen durch unterchlorigsaures Natron und kaustisches Kali entsteht. Die Analyse desselben wurde mit Oxalsäure gemacht, welche dabei nicht, wie beim Kobalt, ein Salz von Oxyduloxyd gab. Er ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Nickel	53,856	2	53,701
Sauerstoff	22,031	3	21,790
Wasser	24,133	3	24,509

Er ist also  $= \text{NiH}^3$ .

Winkelblech fand ferner, daß, wenn ein Manganoxydulsalz mit Kali und unterchlorigsaurem Natron gefällt wird, man ein Mangansuperoxydhydrat erhält, welches sich mit außerordentlicher Leichtigkeit und unter starker Erhitzung in Oxalsäure auflöst. Dieses Hydrat hatte eine andere Zusammensetzung, als dasjenige, welches wir vorher gekannt haben, und welches von Berthier und Mitscherlich analysirt worden ist. Er fand es nämlich zusammengesetzt aus 9,4 Procent Wasser und 90,489 Procent Mangansuperoxyd  $= \text{MnH}$  oder  $\text{Mn}^2\text{H}$ .

Mangan.  
Hydrat seines  
Superoxyds.

Bisher hat man allgemein angenommen, daß Eisen und Kupfer nicht zusammengeschmolzen werden könnten. Diese Meinung gründet sich darauf, daß wenn man Eisen und Kupfer auf einem Gebläseherd zusammenschmilzt, man Gufseisen erhält, welches nur mit geringen Spuren von Kupfer verunreinigt ist; beide Metalle bleiben getrennt, wiewohl

Eisen.  
Legirung des-  
selben mit  
Kupfer.



eines durch das andere verunreinigt. Mushet \*) hat nun gezeigt, daß Stabeisen und Kupfer durch Zusammenschmelzen in allen Verhältnissen legirt werden können, daß aber das Hinzukommen von Kohle die Bildung von Gufseisen und Ausscheidung von Kupfer bewirkt. Gleiche Theile Kupfer und Stabeisen haben eine viel intensivere rothe Farbe, als Kupfer allein; über diese Menge hinaus wird die Farbe der Legirung blasser. Das Gemisch aus gleichen Theilen Eisen und Kupfer hat viel Festigkeit, wird aber die Menge des Eisens vermehrt, so wird die Legirung spröder. Auch Stahl kann mit Kupfer zusammengeschmolzen werden. 95 Theile Stahl geben, mit 5 Theilen Kupfer zusammengeschmolzen, eine dem Gufsstahl ähnliche Legirung; ein Gemisch aber von 90 Theilen Stahl und 10 Theilen Kupfer hat eine deutlich weniger stahlartige Krystallisation; und hier und da sind Kupferpunkte zu bemerken. Mit 20 Proc. Kupfer erhält man eine Masse, die auf einer gefeilten Fläche einen Stich in's Kupferfarbene besitzt, auf dem Bruche aber gleichförmig körnig ist. Bei  $\frac{1}{3}$  Kupfer aber wird beim Schmelzen viel Kupfer ausgeschieden, welches dann unter dem Stahlregulus liegt.

Eisenoxyd-  
oxydul.

Laurent und Holms \*\*) haben die octaëdrischen Krystalle analysirt, welche sich nicht selten beim Rösten von Eisenerzen bilden. Sie bestehen aus 58 Th. Eisenoxyd, 35 Th. Eisenoxydul und 7 Th. Kieselerde, und entsprechen daher der Formel  $3\text{Fe}\ddot{\text{Fe}} + \text{Fe}^{\circ}\ddot{\text{Si}}^2$ . Hierbei kann man wohl fragen, ob der Kieselerdegehalt richtig ausgezogen sei? In Analogie mit dem Verhältniß, welches bei den Gra-

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 81.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 330.

naten statt zu finden scheint, deutet die Krystallform auf  $\text{Fe}\ddot{\text{Fe}} + \text{Fe}\ddot{\text{Si}}$ . Wahrscheinlich sind die Eisenniederschläge nicht von Neuem aufgelöst und abgedunstet worden.

Persoz \*) hat Versuche angestellt, um die relative Verwandtschaft verschiedener Erden und Metalloxyde zur Salzsäure und Salpetersäure zu bestimmen. Er fing damit an zu untersuchen, welche von ihnen durch Kupferoxyd gefällt, und welche dadurch nicht gefällt werden, und untersuchte hierauf jede Klasse für sich.

*Salze im Allgemeinen.*  
Relative Verwandtschaft verschiedener Basen zur Salzsäure und Salpetersäure.

Die relative Verwandtschaft der durch Kupferoxyd nicht fällbaren Oxyde scheint in folgender Ordnung zu stehen:

Mit Salpetersäure.

Talkerde

Silberoxyd

Kobaltoxydul

Nickeloxydul

Ceroxydul

Zinkoxyd

Manganoxydul

Bleioxyd

Cadmiumoxyd

Kupferoxyd

Mit Salzsäure.

Talkerde

Kobaltoxydul

Nickeloxydul

Quecksilberoxyd

Ceroxydul

Zinkoxyd

Manganoxydul

Eisenoxydul

Uranoxydul

Kupferoxydul.

Die relative Verwandtschaft der durch Kupferoxyd fällbaren steht in folgender Ordnung:

Mit Salpetersäure.

Beryllerde

Thonerde

Uranoxyd

Chromoxyd (grünes)

Mit Salzsäure.

Zinnoxydul

Beryllerde

Thonerde

Uranoxyd

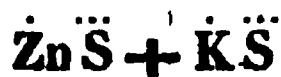
\*) Annals de Ch. et de Ph. LVIII. 180.

Mit Salpetersäure.	Mit Salzsäure.
Quecksilberoxydul	Chromoxyd
Quecksilberoxyd	Eisenoxyd
Eisenoxyd	Zinnoxid
Wismuthoxyd	Wismuthoxyd
	Antimonoxyd.

Aus diesen Verhältnissen hat er Resultate entnommen, die bei chemischen Analysen anwendbar sind, und die ich an ihrem Orte anführen werde.

Krystallwasser in schwefelsauren Salzen.

Graham \*) hat eine sehr interessante Untersuchung über das Krystallwasser in verschiedenen schwefelsauren Salzen mitgetheilt. Er hat gefunden, daß schwefelsaures Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul eins ihrer Wasseratome mit einer so ausgezeichnet größeren Kraft, als die anderen, gebunden enthalten, daß er sich dadurch zum Schluß berechtigt glaubt, dieses Wasseratom sei darin als Basis enthalten. Wenn die übrigen Wasseratome bei einer Temperatur unter 100° fortgehen, so bedarf dieses eine Atom eine Temperatur von etwa +225°, um ausgetrieben zu werden. Werden diese Salze mit 1 Atom schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Natron verbunden, so ersetzen diese jenes Atom Wasser, so daß dann alle Wasseratome jener Salze eben so leicht fortgehen, wie die übrigen Krystallwasser-Atome in dem einfachen Salze. Zur Vergleichung stellt er auf:



und zur Vergleichung des Krystallwassers:

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 327 u. 417.



Inzwischen fügt er hinzu, daß daraus nicht allgemeine Schlüsse gezogen werden könnten, weil dieses Verhältniß nur für schwefelsaure Salze gelte, und bei anderen Säuren Abweichungen zeige.

Doppelsalze von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd erhielt er durch Verdunstung einer sauren Auflösung zur Krystallisation. Mit Schwefelsäure als Mutterlauge wird das Doppelsalz krystallisirt erhalten; durch Wasser aber wird es zersetzt. Dasselbe Verhalten fand er bei dem sauren schwefelsauren Natron.

Gyps, welcher 2 Atome Wasser enthält, verliert das eine wenig über  $+100^\circ$ , und behält das andere, bis die Temperatur  $+138^\circ$  erreicht hat. Daß der schwefelsaure Kalk kein entsprechendes Doppelsalz bildet, leitet er davon her, daß diese Basis in Verbindung mit Schwefelsäure kein anderes Wasser, als das, was er salinisches Wasser nennt, bindet, und welches von anderen Salzen ersetzt werden kann. Für die Theorie der Wissenschaft kann eine Fortsetzung dieser Untersuchungen interessant werden, wiewohl jetzt noch nicht vor auszusehen ist, wohin sie führen werde.

Legrand \*) hat über den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen von verschiedenen Sättigungsgraden Versuche angestellt. Diese Versuche scheinen mit viel Genauigkeit durchgeführt zu sein. Legrand gibt an, daß das Thermometer ein eben so sicheres Mittel sein könne, um den Salzgehalt in einer kochenden Flüssigkeit zu erkennen, als das

Siedepunkte  
verschiedener  
Salzlösungen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 423.

Aräometer, und glaubt, daß es in vielen Fällen bequemer sei als dieses, welches in Fabriken gebraucht zu werden pflegt. Er fand, daß verschiedene Salze vorzugsweise ein stossendes Kochen bewirken, worin das neutrale weinsaure Kali alle anderen übertrifft. Dieses stossende Kochen kann durch Einlegen von Metallstückchen vermieden werden; man sollte glauben, daß sich hierzu Platin am besten eigne, Legend aber fand dies nicht, sondern, daß Zink und hiernach Eisen alle anderen übertreffe, wiewohl sie dabei fast gar nicht von der Flüssigkeit chemisch angegriffen werden. Bei einigen Salzen bemerkte er auch, daß, wenn man davon so viel der Flüssigkeit zusetzt, um eine beim Kochpunkt gesättigte Lösung zu erhalten, die Temperatur bisweilen über den Kochpunkt stieg. Bei einer Lösung von kohlensaurem Kali stieg die Temperatur auf  $+140^{\circ}$ , aber dann schlug sich auf einmal eine ganze Masse Salz nieder, und das Kochen glich einen Augenblick lang einem Aufbrausen, bis die Temperatur auf  $+135^{\circ}$  sank, wo sie sich ferner erhielt. Er fand ferner, daß die Temperatur, bei welcher gesättigte Lösungen kochen, hinreicht, um alles darin enthaltene Krystallwasser auszutreiben. Dies möchte jedoch nur für diejenigen Fälle richtig sein, wo das Salz, welches sich während des Kochens absetzt, kein chemisch gebundenes Wasser enthält, wie dieses öfters der Fall ist.

Er hat eine große Menge Salz und eine große Anzahl von Sättigungsgraden ihrer Lösungen untersucht. Ich werde hier nur den Kochpunkt der gesättigten Lösung und den Salzgehalt auf 100 Theile reines Wasser anführen.

Namen der Salze.	Salzgehalt.	Siedepunkt.
Kochsalz . . . . .	41,2	108°,4
Chlorkalium . . . . .	59,4	108 ,3
Chlorbarium . . . . .	60,1	104 ,4
Kohlensaures Natron . . . . .	48,5	104 ,63
Phosphorsaures Natron *) . . . . .	112,6	106 ,6
Chlorsaures Kali . . . . .	61,5	104 ,2
Salpetersaures Kali . . . . .	335,1	115 ,9
Salpetersaures Natron . . . . .	224,8	121 ,0
Krystallisirtes salpetersaures Am- moniak . . . . .	2084,0	164 ,0
Salmiak . . . . .	88,9	114 ,2
Chlorstrontium . . . . .	117,5	117 ,85
Chlorcalcium . . . . .	325,0	179 ,5
Weinsaures Kali . . . . .	296,2	114 ,7
Kohlensaures Kali . . . . .	205,0	135 ,0
Salpetersaure Kalkerde . . . . .	362,2	151 ,0
Essigsaures Natron . . . . .	209,0	124 ,37
Essigsaures Kali . . . . .	798,2	169 ,0

Mulder \*\*) hat gefunden, dass man eine zum Krystallisiren bestimmte Flüssigkeit in einem sehr hohen Gefässe stehen lassen müsse, um große Krystalle zu erhalten. Auf diese Weise hat er von mehreren Salzen Krystalle von ungewöhnlicher Größe und Schönheit erhalten. Die Ursache dieses Verhältnisses ist ganz deutlich. Das Wachsen der Krystalle beruht auf einem von oben herunterfallenden Strom, welcher seinen Ueberschuss auf die Krystalle

\*) Dieses Salz war vor dem Abwiegen so erhitzt worden, dass es alles Krystallwasser verloren hatte; aber nicht so, dass das Wasseratom ausgetrieben war, durch welches es in pyrophosphorsaures Salz verwandelt worden wäre.

\*\*) Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Brandes, I. 292.

absetzt, wodurch er leichter wird, dann aufsteigt und nach fernerer Abkühlung wieder niederfällt, um neue Portionen abzusetzen. Ist die Flüssigkeit in einem flachen Gefäße, so erhält man aus demselben Grunde viele, aber kleine Krystalle. Die Salze, mit denen Mulder seine Versuche anstellte, sind: *Cuprum ammoniatum*, eisenhaltiger Salmiak, Bleizucker und essigsäures Kali.

Eigne Klasse  
von Ammoniakverbindungen.

Bunsen \*) hat eine neue Klasse von Ammoniakverbindungen beschrieben, worin Ammoniak bei den Cyaneisen-Verbindungen entweder alles oder den größten Theil des Krystallwassers ersetzt, gleichwie wir bereits wissen, daß solches bei andern Salzen der Fall ist. Die von ihm untersuchten Salze waren aus Ammoniak mit Cyaneisenkupfer, Cyaneisenzink, Cyaneisenquecksilber und Cyaneisenmagnesium gebildet. Die Bereitung dieser Salze war etwas ungleich, aber alle wurden auf nassem Wege dargestellt; das Kupfer- und Zinksalz, indem zu der Lösung ihrer schwefelsauren Salze in Ammoniak Cyaneisenkalium gemischt wurde. Nach einer Weile setzte sich dann die neue Verbindung ab. War der Ueberschuß von Ammoniak zu groß, so schied sie sich erst nach dessen Verdunstung ab. Das Kupfersalz ist braun und blättrig krystallinisch, nach dem Trocknen aber gelbbraun und nicht besonders krystallinisch. Säuren ziehen daraus Ammoniak aus und lassen Cyaneisenkupfer zurück. Auf 1 Atom des letzten enthält es 2 Atome Ammoniak ( $\text{NH}^3$ ), und auf 2 Atome von der Ammoniakverbindung 1 Atom Wasser, wenn anders dieses halbe Atom Wasser dem Salze wesentlich angehört. Das Zinksalz ist weiß, krystallinisch, so lange es noch feucht ist;

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 131.

noch dem Trocknen zeigt es aber keine Zeichen von Krystallisation. Diese beiden Salze ertragen das Kochen, ohne ihr Ammoniak zu verlieren. Es enthält auf 2 Atome Cyaneisenzink 3 Atome Ammoniak und 2 Atome Wasser. Das Quecksilbersalz wird erhalten, wenn eine Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyd-Ammoniak in einem Gemische von salpetersaurem Ammoniak und kaustischem Ammoniak bis zu 0° abgekühlt, und dann durch Cyaneisenkalium gefällt wird. Allmähig setzen sich daraus kleine, weingelbe, glänzende, durchscheinende Krystalle ab, welche sich auf die innere Seite des Glases in Gestalt von schiefen, viereckigen Prismen ansetzen. Dieses Salz ist  $\text{FeCy} + 2\text{HgCy}$ , und nimmt beim Ubergießen mit kaustischem Ammoniak 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasser auf. An der Luft verliert es einen Theil von seinem Ammoniak, und wird auch durch Wasser zersetzt, weshalb es mit kaustischem Ammoniak gewaschen werden muß. Es besitzt eine gelbe Farbe. Die Magnesium-Verbindung wird erhalten, wenn die Lösung eines Ammoniak-Doppelsalzes der Talkerde mit viel Ammoniak und hierauf mit Cyaneisenkalium versetzt wird, worauf sich nach einer Weile ein schweres, weißes Pulver absetzt. Oft wird es jedoch erst nach einigem Kochen ausgeschieden. Dieses Salz ist nach dem Trocknen weiß, sandig und in 178 Theilen Wassers auflöslich. Ein anderes Salz derselben Base erhielt er, wenn die Fällung durch Cyaneisencalcium geschah. In diesen Magnesiumsalzen befindet sich aber wenigstens eine Portion des Ammoniaks in Form von Cyanammonium. Die Zusammensetzung derselben war verschieden, und das gegenseitige Atomverhältniß so wenig wahrscheinlich, daß man wohl vermuthen kann, das untersuchte Salz



sei ein Gemenge von wenigstens 2 gleichzeitig gefällten Verbindungen gewesen.

Die Analyse dieser Verbindungen geschah mit concentrirter Schwefelsäure, welche beim Kochen das Cyan gänzlich in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Stickgas zersetzte, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Er hat auch noch eine andere Verbindung \*) untersucht, welche aus Chlorammonium und Cyaneisenammonium besteht. Diese wird erhalten durch Auflösung gleicher Theile Cyaneisenkaliums und Salmiaks in dem Dreifachen ihres gemeinschaftlichen Gewichts Wasser, Kochen der Auflösung, Filtriren von dem dabei sich absetzenden Cyaneisen, und möglichst langsames Abkühlen \*\*). Es schieft dann in großen, durchscheinenden, weingelben oder citrongelben Krystallen an, die an der Luft nicht verändert werden. Es wird leicht von Wasser aufgelöst, in dieser Lösung aber leicht durch Kochen zersetzt in Cyaneisen, welches niederfällt, und in Cyanammonium, welches mit den Wasserdämpfen fortgeht. Schwefelsäure entwickelt daraus Salzsäuregas. Dieses Salz besteht, nach Bunsen's Analyse, aus :

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Eisencyanür	25,68	1	23,99
Cyanammonium	38,01	2	39,92
Chlorammonium	25,66	1	24,00
Wasser	10,65	3	12,09

Die Krystallform ist abgebildet und beschrieben worden.

Auch

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 409.

\*\*) Dieses Salz erhält man öfters zufällig in dem Rückstand von der Bereitung des Cyanammoniums, durch Destillation von Salmiak mit Cyaneisenkalium und Wasser. W.

Auch hat er die Krystallformen vom Cyaneisenkalium, Cyaneisennatrium, Cyaneisenammonium, Cyaneisenbarium, Cyaneisencalcium und Cyaneisenbarium-Kalium beschrieben, in Betreff welcher ich auf seine Abbildungen und Beschreibungen verweise.

Das Cyaneisenammonium fand er aus  $\text{FeCy} + 2\text{NH}^4\text{Cy} + 3\text{H}$  zusammengesetzt. Es ist mit Cyaneisenkalium isomorph.

Hünfeld \*) hat gefunden, daß metallisches Eisen, besonders wenn es Unebenheiten hat, z. B. eine Schraube, sich in einer Lösung von Kaliumeisencyanid allmählig mit dem Cyan des Cyanids verbindet, so daß dieses dadurch in Cyanür übergeht und von den hervorstehenden Stellen des Metalles blaue, fadenförmige Massen von Berlinerblau sich entwickeln, welche zuletzt bis an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen. Das Salz wird dabei in gewöhnliches Cyaneisenkalium mit Ueberschuß von Cyankalium verwandelt.

Kaliumeisencyanid mit metallischem Eisen.

Ich erwähnte oben der von Pelouze entdeckten problematischen Säure, die er Acide nitro-sulfurique genannt hat \*\*). Wie man auch diese Verbindung betrachten mag, so ist die einfachste und vielleicht wahrscheinlichste Ansicht davon die, ihre Salze mit den phosphorweinsäuren zu vergleichen, wobei es ganz denkbar wäre, daß, da keine wasserhaltige schweflige Säure ( $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ) bekannt ist, die wasserhaltige Verbindung, welche die freie Säure vorstellt, nicht existiren kann. Diese Ansicht ist um so viel wahrscheinlicher, als das Stickoxyd bei niedriger Temperatur sich mit schwefligsaurem Am-

Salze, von der aus schwefliger Säure und Stickoxyd zusammengesetzten Säure gebildet.

\*) Journ. für pract. Chemie, VII. 23.

\*\*) A. u. O. V. 325.

moniak verbindet. Die theoretische Formel für die Zusammensetzung dieser Salze würde dann sein:  $= \text{R}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{N}}$ . Diese Salze haben im Allgemeinen wenig Bestand. Die Neigung der schwefligen Säure, besonders in Verbindung mit Basen, Schwefelsäure zu bilden, reducirt das Stickoxyd zu Stickoxydul, welches als Gas fortgeht, während ein schwefelsaures Salz zurückbleibt, und diese Veränderung geht auch allmählig in den krystallisirten Salzen vor sich. Beim Verdunsten in der Wärme erfolgt sie sehr schnell, und bisweilen ertragen sie nicht einmal Verdunstung im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur, ohne nicht theilweise zersetzt zu werden. Die Auflösungen dieser Salze fällen nicht die Barytsalze und entfärben nicht die Indigblauschwefelsäure. Sie erhalten sich besser, wenn sich in der Lösung ein Ueberschuss von Alkali befindet, und gewisse Substanzen, als Platinschwamm und Silberoxyd, bewirken, wenn sie in dieselbe gelegt werden, Entwicklung von Stickoxydul. In den alkalischen Salzen bewirken dasselbe auch die Salze der Erden und Metalloxyde, wenn sie hinzugemischt werden. Die schwächsten Säuren bringen gleichfalls diese Veränderung hervor.

Das Kalisalz wird erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Theil schwefligsaurem Gas und 2 Theilen Stickoxydgas von einer Lösung von kaustischem Kali absorbiren lässt. Ein Ueberschuss von Stickoxydgas bleibt dabei ganz unabsorbirt. Die Lösung wird vermittelst der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich das Salz in unregelmäßigen sechsseitigen Prismen, wie Salpeter, absetzt, während in der Mutterlauge kaustisches Kali bleibt. Es schmeckt bitter, ist farblos, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und wirkt

nicht auf Pflanzenfarben. Es enthält kein Wasser; erträgt eine Temperatur von  $+115^{\circ}$ , ohne zersetzt zu werden oder sonst an Gewicht zu verlieren. Bei  $+130^{\circ}$  aber gibt es Stickoxydgas und läßt schwefligsaures Kali zurück. Das Natronsalz ist dem Vorhergehenden ähnlich, aber viel leichtlöslicher im Wasser. Das Ammoniaksalz erhält man, wenn man Stickoxydgas von einer höchst concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak bei  $-15$  bis  $20^{\circ}$  so lange aufsaugen läßt, als es noch davon aufgenommen wird. Bei  $0^{\circ}$  wird das Gas zu Oxydul reducirt, indem sich schwefelsaures Ammoniak bildet. Das neugebildete Salz setzt sich aus der Lösung in schiefen rhombischen Prismen ab; es ist farblos, besitzt einen piquanten, etwas bitteren Geschmack, dem des schwefligsauren Salzes nicht ähnlich; es ist völlig neutral und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, aber leicht von Wasser, woraus es durch Alkohol wieder gefällt werden kann. Wird seine Lösung erwärmt, so fängt sie sogleich an zersetzt zu werden. Im trocknen Zustande erträgt es  $+110^{\circ}$ , ohne verändert zu werden, in wenig höherer Temperatur wird es aber mit Explosion zersetzt.

Berthier \*) hat in einer Arbeit über chemische Untersuchungen auf trockenem Wege eine Menge von Versuchen mit Silicaten angeführt, einer Klasse von Körpern, die ungeachtet des großen Interesses, welches sie darbieten, bis jetzt sehr wenig studirt

Silicate.

---

\*) *Traité des essais par la voie sèche*, I. 430. Daraus im *Journ. für pract. Chemie*, IV. 457. Hierzu kommen noch die Versuche über die Doppelverbindungen der Kieselerde und Kalkerde, oder des Bleioxyds mit Beryllerde und Zirkonerde in: *Annales de Ch. et de Ph.* LXIX. 187.

worden ist. Er hat im Voraus bestimmte Verhältnisse von Kieselerde mit Basen, sowohl Alkalien, als auch Erden und Metalloxyden, zusammengesmolzen, theils für sich, theils nach den aus der Mineralogie bekannten Verhältnissen, und dabei die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit derselben, so wie deren krystallinische Verhältnisse u. s. w., bestimmt; aber ich muß in Betreff der Menge von erhaltenen Resultaten, die auch im Allgemeinen weniger von wissenschaftlicher Wichtigkeit sind, auf die Arbeit selbst verweisen.

Kohlensaures  
Kali und Na-  
tron.

H. Rose \*) hat die Bicarbonate von Kali und Natron untersucht, in der Absicht, zu bestimmen, ob die Menge des Kohlensäuregases, durch welches die Carbonate in Bicarbonate verwandelt werden, mit einer solchen bestimmten Verwandtschaft gebunden gehalten wird, wie man glaubt, so daß z. B. das Bicarbonat durch Kochen nicht weiter als bis zu Sesquicarbonat zersetzt werde. Er fand aber, daß, wiewohl es den Anschein hat, als hielten sie die letztere Menge mit größerer Kraft zurück, sie doch sowohl durch lange fortgesetztes Kochen, als durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn diese in einer kohlensäurefreien Atmosphäre geschieht, und die Verdunstung entweder hinreichend lange unterhalten oder öfter wiederholt wird, am Ende in gewöhnliche Carbonate verwandelt werden, und daß die Umstände, unter welchen ein Sesquicarbonat in krystallisirter Gestalt erhalten wird, nicht bekannt sind; denn wird die Lösung eines Sesquicarbonats abgedunstet, so bekommt man ein Gemenge von Sesquicarbonat mit gewöhnlichem Carbonat. Das Sesquicarbonat scheint also ein Dop-

---

\*) Poggend. Annual. XXXIV. 149.

pelsalz von 1 Atom des Carbonats mit 1 Atom des Bicarbonats zu sein, worin das Bicarbonat seine Zersetzbarkeit durch Verdunstung und Wärme beibehält, und worin die Salze durch Einwirkung von Wasser leicht geschieden werden.

Gregory\*) hat Wöhler's Bereitungs-methode des übermangansäuren Kali's auf folgende Art verbessert. Man nimmt auf 1 Atom chlorsaures Kali 3 Atome Kalihydrat und 3 Atome höchst fein zerriebenes Mangansuperoxyd, welches letztere zuerst mit dem chlorsauren Kali zusammengerieben wird, worauf man das Kalihydrat in wenig Wasser aufgelöst hinzumischt und die Masse darauf eintrocknet. Hierdurch kommen alle Theile in genauere Berührung, was sonst schwierig geschieht, da die Masse beim Glühen nicht schmilzt. Die trockne Masse wird zu Pulver zerrieben, und dieses darauf  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang einer gelinden dunklen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse schmilzt dabei nicht und bläht sich auch nicht auf. Dann löst man die Masse in Wasser, und bekommt  $\frac{1}{3}$  vom angewandten Gewicht des Braunsteins an übermangansäurem Kali in schönen grossen Krystallen, die frei von chlorsaurem Kali sind. Aus der Mutterlauge erhält man noch viel Mangansuperoxydhydrat, welches für neue Operationen anwendbar ist.

Uebermangansäures Kali.

Bekanntlich ist das gewöhnliche kohlensäure Ammoniak ein Gemenge von Bicarbonat und Sesquicarbonat, welches letztere das Product ist, welches man in fester Form bekommt, wenn Salmiak mit kohlensäuren Salzen destillirt wird. Im Allgemeinen sind keine besonderen Versuche angestellt worden, um das Carbonat in wasserhaltigem Zu-

Neutrales kohlensäures Ammoniak.

\*) Journ. de Pharm. XXI. 312.

stande hervorzubringen. Hünefeld \*) gibt an, daß beim Kochen des Sesquicarbonats mit Alkohol oder Aether Kohlensäure fortgeht und das neutrale Salz zurückbleibt. Wenn das Kochen mit Alkohol geschah, so ging die Kohlensäure erst bei  $+60^{\circ}$  in Menge fort, und als hierauf der Alkohol in's Kochen kam, so sublimirte sich ein weißes Salz, welches das neutrale Carbonat war, welches er analysirte. An der Luft dunstet daraus Ammoniak stark weg, und es geht dabei in Sesquicarbonat über, und das damit gesättigte Destillat setzt in der Kälte feine Nadeln, oder, beim längeren Stehen, rhombische Prismen oder rhombische Tafeln ab. — In dieser Hinsicht wäre es gewiß die leichteste Methode, dieses Salz darzustellen, wenn man in einer verschlossenen Flasche das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak in der Wärme, in einem Gemische von Alkohol und der erforderlichen Menge kaustischen Ammoniaks, auflöste, und die gesättigte Lösung langsam krystallisiren ließe.

Aus andern Ammoniaksalzen geht bei der Destillation mit Alkohol Ammoniak weg, und dies ist vor allen anderen der Fall mit phosphorsaurem und borsaurem Ammoniak, die dabei in saure, in Alkohol lösliche Salze übergehen.

Krystallisation des Kochsalzes.

Ehrenberg \*\*) hat das Anschiefen des Kochsalzes aus Seewasser, beim Verdunsten desselben unter einem stark vergrößernden Microscop betrachtet, und gefunden, daß die Krystallisationen mehrentheils mit sechsseitigen Tafeln anfangen, welche die Form des Kochsalzes mit Krystallwasser ist, daß aber in diesen Tafeln bald ein kleiner Würfel

\*) Journ. für pract. Chemie, VII. 25.

\*\*) Poggend. Annal. XXXVI. 240.

gebildet werde, welcher sich schnell vergrößert, indem die sechseckige Tafel in kurzer Zeit ganz verschwindet und Würfel zurückläßt. — Auch fand er, daß um die Salzkristalle keine Strömungen der Flüssigkeit zu bemerken sind, was sich leicht daraus erklären läßt, daß er sie von oben sah. In allen krystallisirenden Flüssigkeiten sind sie dagegen schon mit bloßen Augen deutlich zu beobachten, wenn sie von der Seite gesehen werden.

Fürst zu Salm-Horstmar \*) hat ein Kalksalz untersucht, welches sich in linienlangen, klaren Krystallen auf der inneren Seite eines Kupferrohrs in der Pumpe eines Brunnens abgesetzt hatte, dessen Wasser Kieselerde, freie Kohlensäure, kohlensauren Kalk, wenig schwefelsaure Kalkerde und Chlorkalium und kohlensaures Eisenoxydul enthielt. Das Salz bestand aus 29,54 Kalkerde, 18,40 Kohlensäure, 47,38 Wasser und 3,30 zufälligen fremden Einmischungen von Manganoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Spuren von Kieselerde u. s. w. Dieses Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Kohlensäure weniger, als die neutrale kohlensaure Kalkerde, und 5 Atome Wasser auf 1 Atom Kalkerde. Dieses ist offenbar dasselbe Salz, welches sich aus einer Lösung des Zuckers in Kalkhydrat (Jahresb. 1833, p. 137.) absetzt. Es hat die Eigenschaft desselben, über  $+18\frac{1}{2}^{\circ}$  in kohlensaure Kalkerde und Wasser zu zerfallen, unter dieser Temperatur aber sich zu erhalten. Bei dem von Pelouze untersuchten, aus einer Zuckerlösung gebildeten Salze findet sich zwar angegeben, daß es neutrale kohlensaure Kalkerde enthalte; aber bei einer mit einer geringen Menge gemachten Analyse kann leicht ein solcher Fehler unbemerkt geblieben.

Kohlensaure Kalkerde in einer eignen Verbindung mit Wasser.

\*) Poggend. Annal. XXXV. 515.



ben sein. Der Ueberschufs von Kalkerde scheint daraus wahrscheinlich, dafs das hier beschriebene Salz schwach alkalisch reagirte. Die Krystalle waren unregelmäfsige, sechsseitige Prismen. Da die neutrale kohlenaure Kalkerde auf Lackmuspapier nicht alkalisch reagirt, so verdiente es wohl untersucht zu werden, ob nicht das Salz aus der Zuckerlösung vielleicht auch dieselbe Zusammensetzung habe, wie das hier beschriebene, welche  $= \text{Ca}^2 \text{C}\ddot{\text{H}}^6 + 4 \text{Ca} \text{C}\ddot{\text{H}}^6$  ist.

Salze der  
Yttererde.

Aus Berlins \*) Untersuchung über die Salze der Yttererde habe ich hier anzuführen: Chloryttrium kann aus einer sauren Auflösung durch freiwilliges Verdunsten in rectangulären Tafeln krystallisirt erhalten werden. Bromyttrium eben so. Jodyttrium schiefst beim freiwilligen Verdunsten in Tetraëdern mit abgestumpften Kanten an, ist leicht löslich im Wasser, aber schwer löslich in Alkohol. In der Wärme abgedunstet, gibt es eine zerfließliche Masse. Cyanyttrium ist leicht löslich, es bildet weifse, efflorescirende Warzen. Cyaneisenyttrium ist ein weißer Niederschlag, welcher keinen Ueberschufs von Cyaneisenkalium bindet. Schwefelcyanyttrium ist eine farblose, zerfließliche Salzmasse. Schwefelsaure Yttererde, durch Cerium verunreinigt, ist im Wasser so gut wie unlöslich. Durch Glühen mit Koble wird sie nicht zersetzt. Sie muß in Salpetersäure aufgelöst werden, um hierauf die Erde daraus mit kaustischem Kali fällen zu können. Schwefelsaures Yttererde-Kali besteht aus  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Y}\ddot{\text{S}}$ ; es ist löslich im Wasser, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer

---

\*) K. V. Acad. Handl. 1835, p. 212.

Salzkruste ein. Es bedarf 16 Theile kalten Wassers und 10 Theile einer gesättigten kalten Auflösung von schwefelsaurem Kali, um aufgelöst zu werden. Unterschweifelsaure Yttererde krystallisiert aus einer syrupdicken Lösung in langen vierseitigen, schief abgestumpften Prismen, welche an der Luft nicht verändert werden. In der Wärme wird sie leicht zersetzt. Die Lösung gibt schon bei  $+100^{\circ}$  schweflige Säure aus. Schwefligsaure Yttererde fällt durch doppelte Zersetzung nieder und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es löst sich in einem Ueberschuß von schwefliger Säure, und setzt sich hierauf beim freiwilligen Verdunsten als schwefelsaure Yttererde ab. Bromsaure Yttererde ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches, unbestimmt krystallisirendes Salz. Jodsaure Yttererde fällt als ein weißes Pulver nieder, löst sich in 190 Theilen Wassers, aber schwer in Salpetersäure auf, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Kohlensaure Yttererde ist etwas in freier Kohlensäure löslich, wie auch in kohlensaurem Natron. Die kohlensaure Yttererde wird krystallinisch, wenn sie nach Fällung mit kohlensaurem Natron einige Zeit mit einem Ueberschuß des Fällungsmittels in Berührung gelassen wird. In der Weißglühhitze kann die Kohlensäure daraus nicht völlig ausgetrieben werden. Das Salz besteht aus  $\dot{Y}\ddot{C}+3\dot{H}$ , wovon 1 Atom Wasser bei  $+100^{\circ}$  fortgeht, mit Zurücklassung von  $\dot{Y}\ddot{C}+2\dot{H}$ . Oxalsaure Yttererde ist so unlöslich, daß die Yttererde mit Vortheil durch Oxalsäure ausgefällt werden kann. Sie wird nicht von Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst, wenn diese nicht concentrirt sind. Sie enthält 26,12 Procent Krystallwasser,

$= \text{Y}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ . Das schwerlösliche Doppelsalz mit Kali, besteht aus  $\text{Y}\ddot{\text{C}} + \text{K}\ddot{\text{C}}$ . Borsaure Yttererde, sowohl die neutrale wie die zweifach-borsäure, ist ein weißer Niederschlag, welcher beim Waschen kohlensauer wird. Essigsäure Yttererde gibt oft rosenfarbene Krystalle, welche durch Wiederauflösung und Abdunstung farblos erhalten werden können. Bei  $+100^\circ$  verliert sie 16,59 Procent Krystallwasser, was 2 Atome ausmacht. Sie wird von 9 Theilen kalten Wassers aufgelöst; auch ist sie in Alkohol löslich. Weinsäure Yttererde wird durch Fällung mit weinsaurem Natron erhalten; sie enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Beim Uebergießen mit Weinsäure verwandelt sie sich in zweifach weinsäure Yttererde und wird krystallinisch. Citronensäure Yttererde,  $\text{Y}\ddot{\text{C}} + \text{H}$ , fällt durch doppelte Zersetzung nieder, löst sich in 142 Theilen kalten Wassers, und wird bei  $+100^\circ$  wasserfrei. Sie löst sich in Ammoniak, und diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten eine gummiähnliche, gelbliche Masse, welche kein Ammoniak enthält. Die zweifach-citronensäure Yttererde wird durch Kochen mit freier Citronensäure erhalten; sie trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein. Citronensaures Natron löst die citronensäure Yttererde zu einer gummiähnlichen Masse auf, welche durch kaustische oder kohlensäure Alkalien nicht gefällt wird, aber wohl durch saures oxalsaures Kali. Aepfelsäure Yttererde ist in 74 Theilen Wassers löslich, und wird bei der Verdunstung in schneeweißen Körnern erhalten. Sie ist löslich in freier Aepfelsäure; aus dieser Lösung krystallisirt aber bei der Verdunstung ein neutrales Salz. Sie enthält 1 Atom Krystallwasser, welches bei  $+100^\circ$  nicht

weggeht. In äpfelsaurem Natron ist sie löslich, aber diese Lösung krystallisirt nicht. Bernsteinsaure Yttererde enthält 2 Atome Krystallwasser, wovon bei  $+100^{\circ}$  bloß ein Atom weggeht. Benzoësaure Yttererde fällt erst nach einer Weile nieder, sie ist in 89 Theilen kalten und in noch weniger warmen Wassers löslich. Chemisch gebundenes Wasser scheint sie nicht zu enthalten. Cyansaure Yttererde ist ein weißes, unlösliches Pulver, welches niederfällt, wenn eine Lösung von cyansaurem Kali in Alkohol mit einer Lösung von Chloryttrium vermischt wird. Sie enthält kein Wasser. Chinäsaure Yttererde ist ein gummiähnliches, leichtlösliches Salz. Meconsaure Yttererde wird durch doppelte Zersetzung gebildet und ist ein schwerlösliches weißes Pulver. Die Säure allein fällt die Erde nicht. Krokonsaure Yttererde bildet leichtlösliche, gelbbraune, glimmernde Krystallblättchen. Arseniksaure Yttererde ist weiß, schwer und unlöslich. Sie wird gebildet, wenn man zu arseniksaurem Kali ein Yttererdesalz zumischt. Fügt man arseniksaures Kali zu einer Lösung eines Yttererdesalzes, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist. Chromsaure Yttererde ist leicht löslich und zerfließlich. Bisweilen kann sie in gelbbraunen Nadeln erhalten werden, welche an der Luft schnell feucht werden. Sie löst noch Yttererde mit brauner Farbe auf, wird dadurch zu einem basischen Salz, welches beim Aufkochen niederfällt, während in der Flüssigkeit neutrales Salz zurückbleibt. Molybdänsaure und wolframsaure Yttererde sind weißse Niederschläge. Die erstere ist ganz unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Salpetersäure und enthält kein Wasser. Die letztere

ist etwas löslich in Wasser, und noch mehr in wolframsaurem Natron, und enthält 2 Atome Krystallwasser.

Thonerde-  
salze.

Klauer \*) hat gezeigt, daß, wenn man Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurer Talkerde vermischt, dann viel Schwefelsäure zusetzt, und diese Lösung freiwillig verdunsten läßt, ein Talkerde-Doppelsalz über den Rändern der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefäßes efflorescirt, welches kleine, warzenartige Gruppen von feinen prismatischen Krystallen bildet. Nimmt man statt dessen schwefelsaures Eisenoxydul, so entsteht ein schöner Auswuchs von langen Fäden, die bis über die Ränder des Gefäßes hinaufwachsen, und ein Alaun sind, worin das K durch Fe repräsentirt wird. Diese Salze wurden von Klauer mit folgendem Resultat analysirt:

	Talkerdesalz.	Eisenoxydal-Alaun.
Thonerde	7,600	11,305
Talkerde	9,170	Eisenoxydul 7,880
Schwefelsäure	36,945	35,789
Wasser	46,285	45,026

Das erste dieser Salze entspricht der Formel  $3\text{MgS} + \text{AlS}^3 + 36\text{H}$ , worin die Basen beider Salze gleiche Mengen Sauerstoff enthalten; das letztere dagegen hat eine wirkliche Alaun-Zusammensetzung  $= \text{FeS} + \text{AlS}^3 + 24\text{H}$ .

Oxalsaures  
Manganoxy-  
dul.

Winkelblech \*\*) hat einige Verhältnisse des oxalsauren Manganoxyduls untersucht, welches er in 900 Theilen kochenden Wassers auflöslich fand. Ungefähr gleich löslich ist es in einer Lösung von

\*) Annal. der Pharm. XIV. 261.

\*\*) A. a. O. XIII. 280.

1 Theil Oxalsäure in 10 Theilen Wasser in der Kälte, in der Wärme aber wird seine Löslichkeit bedeutend vermehrt. Ammoniak löst etwas davon auf, und in der Luft wird daraus Manganoxyd ausgeschieden. Beim Kochen wird es sowohl von oxalsaurem Kali, als auch von oxalsaurem Ammoniak aufgelöst, und die Lösung setzt beim Erkalten feine, nadelförmige Krystalle eines Doppelsalzes ab. Das Ammoniaksalz ist schwer löslich, verwittert an der Luft zu Pulver und besteht aus  $\text{Mn}^{\ddot{\text{C}}} + \text{N}^{\text{H}^4}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ . Wird die Lösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver oder feine Nadeln aus, ein basisches Salz nämlich, welches aus 27,64 Manganoxydul, 13,34 Ammoniak, 37,28 Oxalsäure und 20,98 Wasser besteht  $= 3\text{N}^{\text{H}^4}\ddot{\text{C}} + \text{Mn}^3\ddot{\text{C}} + 6\text{H}$ ; vielleicht kann es aber auch  $= \text{N}^{\text{H}^4}\ddot{\text{C}} + 3\text{Mn}^{\ddot{\text{C}}} + 2\text{N}^{\text{H}^3} + 8\text{H}$  sein.

Bette \*) hat Doppelsalze von phosphorsaurem und arseniksaurem Zinkoxyd und Ammoniak untersucht, welche erhalten werden, wenn eine Zinklösung mit einem Gemische von phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak und kaustischem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag mit der Flüssigkeit gelinde digerirt wird, bis er ein krystallinisches Ansehn erhalten hat. Diese Salze haben gleiche Zusammensetzung, nämlich  $\text{Zn}^3\ddot{\text{P}}\text{N}^{\text{H}^3} + 3\text{H}$ . Die Formel für das arseniksaure Salz entsteht durch Austauschung des Symbols des Phosphors gegen das des Arsens. Das Salz kann, ohne mehr als eine geringe Menge von Ammoniak zu verlieren, von allem Wasser befreiet werden; es enthält also kein Ammoniumoxyd ( $\text{N}^{\text{H}^4}$ ). Diese Salze gehören der

Doppelsalze  
von Zinkoxyd  
mit Ammoniak.

\*) Annal. der Pharm. XV. 129.

Säure-Modification an, welche wir mit <sup>a</sup>Phosphorsäure bezeichnen.

Mit der <sup>b</sup>Phosphorsäure (Clarke's Pyrophosphorsäure) erhielt er ein basisches Doppelsalz, wenn Chlorzink mit so viel Salmiak gemischt wurde, daß kaustisches Ammoniak nichts mehr fällte, und sie darauf mit einer Lösung von gegläubtem, phosphorsaprem Natron und kaustischem Ammoniak versetzt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde nicht krystallinisch. Die Formel dafür ist  $= \text{Zn}^2 \ddot{\text{P}} + \frac{2}{3} \text{NH}^+ + 3 \text{H}$ . Der Bruch  $\frac{2}{3}$  von einem Atom Ammoniak ist von der Art, daß er mit keiner wahrscheinlichen Formel zu vereinigen ist; dessen ungeachtet scheint Bette dadurch nicht veranlaßt worden zu sein, weder die Darstellung, noch die Analyse zu wiederholen, um zu finden, ob die erstere jedesmal dieselbe Verbindung gibt, und ob die letztere nicht vielleicht durch Verflüchtigung von Ammoniak während der Analyse ein unrichtiges Resultat geliefert habe, u. s. w.

Ein Doppelsalz, welches er mit dem Salz der <sup>a</sup>Phosphorsäure (Graham's Metaphosphorsäure) erhielt, ist so augenscheinlich ein Gemenge von mehreren zusammen gefällten, daß der Versuch, dafür eine Formel zu geben, jedes Grundes ermangelt.

Jodzink mit  
Salpeter.

Anthon \*) hat gefunden, daß, wenn man eine Lösung von Jodkalium mit salpetersaurem Zinkoxyd fällt, man einen gelblichen krystallinischen Niederschlag von Jodzink erhält, der sich in überschüssigem Jodkalium auflöst, und daß diese Lösung nach Verdunstung ein Salz in farblosen, an der Luft unveränderlichen, octaëdrischen oder rhombischen Kry-

---

\*) Buchner's Repertorium, I. 115.

stallen gibt, welches Jod, Salpetersäure, Kali und Zink enthält. Beim Erhitzen gibt es Jod aus, hierauf salpetrige Säure, und läßt Zinkoxyd und Kali zurück. Das Salz schmeckt scharf metallisch, ist leichtlöslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Säuren fällen daraus Jod, und Weinsäure saures weinsaures Kali.

Everitt \*) gibt an, daß, wenn 212,5 Gran gewöhnlichen Cyaneisenkaliums in 2 Unzen Wasser aufgelöst und mit 600 Gran einer Schwefelsäure vermischt werden, die mit so viel Wasser verdünnt worden ist, daß sie 20 Procent wasserfreie Schwefelsäure enthält, und ein spec. Gew. von 1,179 besitzt, beim Kochen dieses Gemisches in einem enghalsigen Kolben bis zum gänzlichen Verschwinden des Geruchs nach Blausäure ein gelbes pulverförmiges Salz niederfalle, welches nach dem Trocknen bei  $+100^{\circ}$  88 Gran wiege, und nach Everitt's Bestimmung, die jedoch nicht durch eine directe Analyse gemacht wurde, aus  $K\text{Cy} + 2\text{FeCy}$  bestehe. Die Eigenschaften dieses Salzes sind nicht näher beschrieben worden.

Neues Cyaneisenkalium.

Desbassayns \*\*) hat gefunden, daß wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, wenn es in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst ist, Stickoxydgas absorhirt, und dadurch anfangs eine blaß rosenrothe Farbe annimmt, die im Verhältniß, als mehr Gas absorhirt wird, in schön und tief Purpurroth übergeht. (Vergl. p. 68.)

Schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd mit Stickoxydgas.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd nimmt unter gleichen Umständen zuerst eine violette, und dann eine tief veilchenblaue Farbe an.

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 97.

\*\*) Journ. de Chim. méd. I. 2de Serie. 506.



Diese beiden gefärbten Flüssigkeiten verlieren ihre Farbe durch alle oxydirenden Substanzen, auf deren Kosten das Stickoxydgas zu salpetriger Säure oxydirt werden kann. Auch ein Zusatz von Wasser zerstört diese Farbe.

Oxalsaures  
Eisenoxydul  
und oxalsaures  
Kupferoxyd.

Vogel \*) hat gezeigt, daß aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wie auch von schwefelsaurem Kupferoxyd, die Metalloxyde vollständig durch Oxalsäure ausgefällt werden.

Borsaures  
Kobaltoxydul  
als blaue  
Farbe.

Gandin \*\*) empfiehlt geglühtes borsaures Kobaltoxydul als eine brauchbare blaue Farbe. Es wird aus einer neutralen Lösung des Kobalts durch Fällung mit einer Boraxauflösung erhalten. Der erhaltene Niederschlag wird mit 1 bis 2 Theilen geglühten phosphorsauren Natrons vermischt, und dann in einem Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Ein anderes schönes Blau soll aus 12 Theilen schwach geglühetem phosphorsauren Kobaltoxydul, 12 Theilen geglühtem phosphorsauren Natron, 2 Theilen geschmolzenem Borax und 4 Theilen calcinirtem Alaun erhalten werden. Diese Substanzen werden auf einer Malerplatte wohl vermischt, und das Gemenge hierauf in einem Tiegel geglüht.

Kobaltsalze.

Winkelblech \*\*\*) hat im Zusammenhang mit seinen oben (p. 112.) angeführten Untersuchungen, über die Kobaltoxyde, verschiedene wichtige Angaben über einige Kobaltsalze geliefert. Am angeführten Orte habe ich bereits der blauen basischen Salze erwähnt, welche man früher für ein eignes Hydrat des Kobaltoxyduls hielt.

Das

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 339.

\*\*) Annal. der Pharm. XIII. 285.

\*\*\*) A. a. O. pag. 165 u. 273.

Das oxalsaure Kobaltoxydul fand er in Wasser und in einer starken Lösung der Oxalsäure so wenig löslich, daß von 1 Gramm des Salzes, mit 40 Grammen der Lösung der Säure gekocht, nicht mehr als 1 Milligramm aufgenommen wurde. Dagegen fand er, daß sich das Salz in der 30fachen Gewichtsmenge starken kaustischen Ammoniaks auflöst, wenn es damit in einer verschlossenen Flasche geschüttelt wird. Wird die Flüssigkeit von der Luft berührt, so oxydirt sich das Kobalt höher, und scheidet sich als ein schmutzig-violettes Pulver ab, welches auf Zusatz von noch mehr Ammoniak unaufgelöst bleibt. Dieser braune Niederschlag enthält sowohl Ammoniak, als auch Oxalsäure, wird aber nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten. In Salzsäure löst er sich unter Entwicklung von Chlor auf.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul mit schwächerem kaustischen Ammoniak übergossen, so nimmt das Salz daraus Ammoniak auf, und erhält dadurch eine dunklere rothe Farbe. Dieses ist wahrscheinlich eins von den basischen Ammoniaksalzen, worin das Ammoniak als Ammoniak mit den neutralen Salzen verbunden ist. Beim Trocknen geht das Ammoniak weg, und das Salz erhält seine frühere Farbe wieder.

Das oxalsaure Kobaltoxydul wird in der Wärme von oxalsaurem Ammoniak aufgelöst, womit es eine schön carmoisinrothe Lösung gibt, welche beim freiwilligen Verdunsten kleine, blafsrothe Krystalle absetzt, die in trockener Luft auf der Oberfläche fatisciren und weiß werden. In kaltem Wasser ist dieses Salz wenig auflöslich, in kochendem aber in allen Verhältnissen, welches durch 2 Procent Salz schon eine tiefer rothe Farbe erhält, als das

Salz selbst besitzt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxydul	4,979	1	4,872
Ammoniak	20,077	9	20,050
Oxalsäure	47,203	10	47,039
Wasser	27,417	24	28,039

Dieses gibt die Formel  $= 9\text{NH}^+\ddot{\text{C}} + \text{Co}\ddot{\text{C}} + 15\text{H}$ .

Wird eine Auflösung dieses Doppelsalzes mit kaustischem Ammoniak vermischt, so fängt sie nach einigen Minuten an ihre Farbe zu verlieren und ein blaß mahagonifarbiges Pulver abzusetzen, und dieses dauert so lange fort, bis der ganze Kobaltgehalt ausgefällt ist. Die Menge des zugesetzten Ammoniaks bewirkt dabei keine Aenderung. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, theilweise löslich in Oxalsäure, gibt mit kaustischem Kali Ammoniak und das blaue basische Salz, und hinterläßt beim Glühen pulverförmiges Kobaltmetall, während sich kohlen-saures Ammoniak sublimirt. Sie besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxydul	34,712	6 — 2	34,319
Ammoniak	7,757	3 — 1	7,847
Oxalsäure	32,987	6 — 2	33,141
Wasser	24,415	18 — 6	24,693

Winkelblech betrachtet sie zusammengesetzt aus:  $(\text{NH}^+)^2\ddot{\text{C}}^2 + 2\text{Co}^+\ddot{\text{C}}^2 + 18\text{H}$ . Meines Erachtens würde sie vielmehr eine Verbindung von einem der letztgenannten Salze des Ammoniaks mit einem neutralen Salze sein, dessen Zusammensetzung mit  $2\text{Co}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^+ + 6\text{H}$  ausgedrückt werden kann.

Winkelblech fand ferner, daß das aus einem Kobaltoxydulsalze durch ein Gemische von kaustischem und unterchlorigsaurem Natron gefällte Ko-

Hydrat in der Oxalsäure mit grüner Farbe  
 wird, wobei aber eine partielle Zersetzung  
 ist, indem sich Kohlensäuregas unter Aufbrau-  
 entwickelt, und das Kobaltoxyd zu Oxydoxy-  
 dult wird. Zugleich wird dabei eine kleine  
 oxalsaures Kobaltoxydul gefällt, aber die  
 desselben ist um so geringer, je kälter das  
 während der wechselseitigen Einwirkung  
 wird, indem sich beim Erwärmen der Lö-  
 alles in niederfallendes oxalsaures Kobaltoxy-  
 wandelt. Die Lösung erträgt nicht das Son-  
 ohne zersetzt zu werden. Bei  $+50^{\circ}$  ver-  
 wird sie zersetzt; aber in ganz dünnen  
 über Schwefelsäure eingetrocknet, schießt  
 dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln an,  
 in Wasser sehr leicht löslich sind, aber nicht  
 lösen. Dieses Salz hat eine so schön und in-  
 tensive grüne Farbe, daß es dem mangansauren Kali  
 Von Kalksalzen wird es nicht durch dop-  
 Zersetzung zersetzt. Von kaustischem Kali  
 mit brauner Farbe gefällt; kohlensaures Kali  
 einen grünen Niederschlag, welcher an der Luft  
 wird; kaustisches Ammoniak fällt nicht eine  
 gute Lösung desselben, aber wohl eine con-  
 ste, und der Niederschlag ist braun gefärbt.  
 Kalium gibt einen weißen Niederschlag, Cyan-  
 Kalium einen blauen, welcher dem Berlinerblau  
 ähnelt. Kohlensaure Baryterde und kohlensaure  
 alle fallen daraus nicht das Kobaltoxyd. Durch  
 Analyse wurde das Salz zusammengesetzt gefun-

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd-Oxydul	45,384	1	45,201
Oxalsäure	54,612	4	54,799

Die Formel  $= \text{Co} \ddot{\text{C}} + \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{C}}^{\circ}$  gibt.

Mit oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak gibt es leichtlösliche Doppelsalze, welche krystallisirt erhalten werden können. Es sind dabei jedoch dieselben Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, wie bei dem zuletzt beschriebenen Salze, damit sie während des Eintrocknens nicht zersetzt werden. Das Kalisalz bildet dabei ein basisches Oxydul-Doppelsalz und Kohlensäure, und setzt dann rosenrothe rhombische Krystalle ab, die in Wasser unlöslich sind, und beim Glühen sich in metallisches Kobalt und kohlensaures Kali verwandeln. Dasselbe Salz kann durch Kochen des oxalsauren Kobaltoxyduls mit oxalsaurem Kali erhalten werden, wobei es sich aus der Lösung in Krystallen absetzt. — Auf das Verhalten des Kobaltoxyds zur Oxalsäure gründet Winkelblech eine Methode, das Kobalt frei von Mangan und andern Metallen zu erhalten. Das Kobalterz wird in einer Säure aufgelöst, aus dieser Lösung das Kobaltoxyd durch unterchlorigsaures Alkali gefällt, gewaschen und in der Kälte mit einer starken Lösung von Oxalsäure behandelt. Dann wird die grüne Flüssigkeit filtrirt und so lange gekocht, als noch oxalsaures Kobaltoxydul gefällt wird. Hat die Oxalsäure dabei oxalsaure Salze, z. B. oxalsaures Mangan oder Nickel, aufgelöst, so bleiben diese in der Flüssigkeit zurück, weil sie nicht in der freien Säure, sondern in dem Wasser gelöst sind.

Mangan, Nickel und Blei geben keine diesen grünen Kobaltsalzen entsprechende Verbindungen, indem sie alle durch die Oxalsäure reducirt werden.

In Rücksicht auf das essigsaure Kobaltoxydsalz verweisen wir auf p. 117., wo bereits davon die Rede gewesen ist.

Oxalsaures  
Nickeloxydul

Winkelblech hat seine Versuche auch auf das oxalsaure Nickeloxydul ausgedehnt. Es ist eben

so wenig löslich in Oxalsäure, wie das Kobaltoxyd- und sein Ver-  
 dulsalz. Wird es mit einer Lösung von oxalsaurem halten zum  
 Ammoniak gekocht, so erhält man eine blafsgrüne Ammoniak.  
 Lösung, welche ein noch blasserer grünes Salz von  
 gleicher Zusammensetzung, Löslichkeit und Verhal-  
 ten in einer erhöhten Temperatur, wie das Kobalt-  
 Doppelsalz, absetzt. Aus der Lösung dieses Salzes  
 in Wasser fällt Ammoniak einen sehr blafsgrünen  
 Niederschlag, ohne dafs jedoch die Flüssigkeit ihre  
 Farbe ganz verliert. Die Farbe des Niederschlages  
 wird beim Trocknen heller. Er hat eine gleiche  
 Zusammensetzung, wie das entsprechende Kobaltsalz,  
 nämlich  $= 2\text{Ni}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^3 + 6\text{H}$ .

Das oxalsaure Nickeloxydul ist ungefähr in halb  
 so viel Ammoniak auflöslich, als zur Auflösung des  
 Kobaltsalzes erforderlich ist; während der freiwilli-  
 gen Verdunstung der Lösung setzt diese einen grü-  
 nen Niederschlag ab, welcher aus feinen Nadeln be-  
 steht und dieselbe Verbindung ist, wie die, welche  
 aus dem Doppelsalze durch Ammoniak gefällt wird,  
 ungeachtet die Farbe des krystallinischen Nieder-  
 schlages viel dunkler ist.

Bette \*) hat einige doppelte Doppelsalze be- Doppelte  
 schrieben, welche in bestimmten Verhältnissen kry- Doppelsalze  
 stallisirt erhalten werden, wenn man z. B. schwe- von Talkerde  
 felsaures Zinkoxydkali und schwefelsaures Kupfer- und den Oxy-  
 oxydkali, oder schwefelsaures Nickeloxxydkali und den des Zinks,  
 schwefelsaures Kupferoxydkali zusammen in Wasser Nickels,  
 auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Das an- Eisens und  
 geschossene Salz bestand aus 1 Atom von einem Kupfers.  
 jeden Doppelsalze und 13 Atomen Wasser.  
 Sie unterscheiden sich von einem isomorphen Gemische  
 beider dadurch, dafs sie sonst nur 12 Atome Wasser

\*) Annal. der Pharm. XIV. 278.

enthalten müßten. Dieses 13te Atom Wasser hätte aber nothwendig eine Aenderung in der Krystallform veranlassen müssen, was Bette jedoch nicht gefunden hat, in sofern er anführt, daß das doppelte Doppelsalz eine gleiche Krystallform habe, wie die Doppelsalze, woraus es besteht, welcher Umstand einen Fehler in der Bestimmung des Wassergehalts vermuthen läßt.

Schwefelsaures Talkerde - Ammoniak gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd - Ammoniak ein gleichbeschaffenes Resultat  $= (\text{NH}^+\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}) + (\text{NH}^+\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\ddot{\text{S}}) + 13\text{H}$ . Schwefelsaures Eisenoxydul - Ammoniak und schwefelsaures Zinkoxyd - Ammoniak kamen einer ähnlichen Zusammensetzungsformel sehr nahe.

Chemische  
Verbindung  
des Chlor-  
blei's mit  
Schwefelblei.

Hünefeld \*) hat gefunden, daß der röthliche Niederschlag, welcher anfänglich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsäurehaltige Bleilösung entsteht, eine Verbindung des Schwefelblei's mit Chlorblei ist, analog der entsprechenden Quecksilberverbindung. Wenn die Proportionen richtig sind, so ist er beinahe so roth, wie Mennige; im ersten Augenblick ist er gelb, wird darauf bei anfangender Zersetzung braun, und am Ende von überschüssigem Schwefelwasserstoff gänzlich in Schwefelblei zersetzt. Durch Kochen mit Wasser wird er in sich auflösendes Chlorblei und in ungelöst bleibendes schwarzes Schwefelblei zersetzt. Bei einer Analyse näherte er sich der Formel  $= 2\text{PbCl} + 3\text{Pb}$ ; andere Analysen gaben aus dem Grunde variirende Resultate, weil man noch keine Methode kennt, um einen bestimmten Verbindungspunkt zu treffen.

Basisches sal-

Persoz \*\*) hat ein Bleisalz beschrieben, wel-

\*) Journ. für pract. Chemie, VII. 29.

\*\*) Annales de Ch. et de Phys. LVIII. 190.

ches durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen des salpetersauren Bleioxyds mit Zinkoxyd, Filtriren der kochendheissen Lösung und Erkalten erhalten wird, wobei das basische Salz sich in krystallinischen, perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet. Dieses Salz besteht aus  $\text{Pb}^2\text{N} + \text{H}$ . Dieser Verbindungsgrad ist bereits bekannt gewesen, aber in decrepitirenden Krystallkörnern abgesetzt, die kein Wasser enthalten.

petersaures  
Bleioxyd.

v. B o n s d o r f f \*) hat eine neue Verbindung des Bleioxyds mit Kohlensäure und Wasser entdeckt. Diese Verbindung wird im Allgemeinen erhalten, wenn man reines Bleioxyd mit Wasser übergießt und längere Zeit stehen läßt, wobei das Bleioxyd aufschwillt und zu einer weissen, in der Flüssigkeit leicht suspendirbaren Substanz zerfällt. v. B o n s d o r f f erhielt sie in Gestalt einer aus Krystallblättchen gebildeten Vegetation, als er eine Bleischeibe, die er in einer Glocke aufhing, worin die Luft beständig in ihrem Maximum von Feuchtigkeit erhalten wurde, sich in Suboxyd verwandeln liefs, und hierauf einen kleinen Theil der Scheibe reinigte und mit einer 6 Zoll hohen Schicht von lufthaltigem destillirten Wasser bedeckte, wo alsdann eine Vegetation sich bildete, die aus diesem Hydrocarbonat bestand. Wurde dieses zerrieben und auf der oxydirten Oberfläche ausgebreitet, so begann von jedem Punkte desselben eine neue Vegetation durch die electro-chemische Wirksamkeit, welche zwischen den Körnern des Hydrocarbonats und des Suboxyds erregt wird. v. B o n s d o r f f fand dieses Salz zusammengesetzt aus:

Hydrocarbo-  
nat von Blei-  
oxyd.

---

\*) In seiner vorhin citirten Abhandlung über die Oxydation der Metalle an der Luft.



	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Bleioxyd	86,51	2	86,94
Wasser	3,55	1	3,78
Kohlensäure	9,93	1	9,28

Dies gibt die Formel  $\text{PbH} + \text{PbC}$ . Diese Verbindung hat nicht die Eigenschaft zu decken. Auf ihre Bereitung hat man jedoch ein Patent für die Bleiweißfabrication gegründet \*), welche so geschieht, daß man Bleikörner mit Wasser in einem Gefäß rollen und sich abnutzen läßt, bis sie sich in ein feines Pulver verwandelt haben, worauf man dieses mit dem Wasser freiwillig in einem offenen Gefäß ganz eintrocknen läßt, wobei sich das Bleioxydirt und kohlensauer wird. Hierbei bildet sich wahrscheinlich erst das Hydrocarbonat, welches dann allmählig durch die Kohlensäure der Luft in völlig gesättigtes kohlensaures Bleioxyd übergeht.

Wohlfeile  
Bereitungs-  
methode des  
Zinnchlorids.

v. Kraskowitz \*\*) hat folgende, weniger kostspielige Bereitungsmethode des Zinnchlorids angegeben: Man vermischt 1 Theil granulirtes Zinn mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem geeigneten Gefäße, welches für Operationen im Großen sehr wohl ein gußeisernes sein kann, und welches damit nur zur Hälfte gefüllt wird. Wenn das Gemische erhitzt wird, so entwickelt sich zuerst eine kleine Menge Wasserstoffgas, hierauf aber Schwefligsäuregas, wobei die Masse überzusteigen droht, und es deßwegen nothwendig werden kann, das Gefäß durch Bespritzen seiner Außenseite mit Wasser oft abzukühlen. Von der Masse wird die überschüssige Schwefelsäure zum größten Theil abgeraucht, und erstere in einem erwärmten Mörser, so schnell wie

\*) Lond. Journ. of Arts, Aug. 1833, 21.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 517.

möglich, zum feinen Pulver zerstoßen, welches man durch ein mittelfeines Sieb schlägt, worauf es mit einem gleich feinen Pulver von frisch decrepitiertem Kochsalz vermischt, und aus einer eisernen Retorte, die mit einer gläsernen, sehr wohl abgekühlten Vorlage verbunden ist, destillirt wird. Das Destillat enthält sowohl Eisen, als auch Wasser, wovon es durch Umdestillirung mit der 2- bis 4fachen Menge Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. in Glasgefäßen befreit wird. Während der ersten Operation geht durch die in der Zinnsalzmasse sich befindende freie Schwefelsäure Salzsäuregas fort, welches ein wenig Zinnchlorid mitführt; man kann dieses jedoch in Wasser auffangen, und durch Verdunsten desselben als wasserhaltiges Zinnchlorid wieder gewinnen.

Fuchs \*) hat bemerkt, daß sich Chlorsilber vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz ähnlich wie Titanoxyd verhält, und warnt daher vor einer zu schnellen Beurtheilung dieser Reaction bei Analysen, wenn zum Glühen ein Silbertiegel angewandt wurde. Chlorsilber.

Lassaigne \*\*) hat das Palladiumjodür dargestellt. Es entsteht zwar in einem gewissen Grade, wenn fein zertheiltes Palladium bei einer richtig getroffenen Temperatur der Einwirkung von Jod ausgesetzt wird; am sichersten wird es durch Fällung des salpetersauren Palladiumoxyduls mit einer Lösung von Jodkalium gewonnen. Das Jodpalladium fällt dabei in schwarzen Flocken nieder, die nach dem Trocknen eine klumpige Masse von glasigem Bruch bilden und leicht zu Pulver zerrieben werden können. Es besteht aus  $\text{PdJ} + \text{H}$ . Das Wasser Jodpalladium.

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 323.

\*\*) Journ. de Chim. méd. I. 2de Serie, pag. 57.

beträgt 5 Proc. von seinem Gewicht und geht bei gelinder Erwärmung fort. Einige wenige Grade unter dem Kochpunkte des Quecksilbers fängt das Jod an fortzugehen, so daß, wenn diese Temperatur unterhalten wird, das Palladium frei von Jod zurückbleibt. Das Jodpalladium ist im Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlöslich. Von Jodkalium wird es beim Kochen zu einer weinrothen Flüssigkeit aufgelöst, woraus ein Doppelsalz in schwarzgrauen, cubischen Krystallen erhalten wird.

Von Ammoniak wird das Jodpalladium ohne Farbe aufgelöst, und diese Lösung gibt beim Verdunsten oder Sättigen des Ammoniaks mit einer Säure einen pomeranzengelben Niederschlag, welcher eine Verbindung des Jodpalladiums mit Ammoniak zu sein scheint. Von Kali wird das Jodpalladium mit Hinterlassung von Palladiumoxydul zersetzt.

**Jodiridium.** Derselbe Chemiker hat durch Vermischung einer Lösung von Jodiridiumchlorid mit Jodkalium und Salzsäure, und Kochen des Gemisches, Jodiridium dargestellt. Das Jodiridium fällt dabei als ein schwarzes, in Wasser und Säuren unauflösliches Pulver nieder, welches in einer höheren Temperatur zersetzt wird.

**Cyantitan.** Döbereiner \*) gibt an, daß man bei der Fällung des Palladiums aus einer titanhaltigen Lösung des Platinerzes mit Cyanquecksilber ein Gemische von Cyanpalladium und Cyantitan erhalte. Wird dieses Gemische in einem Destillations-Apparate bis zum Glühen erhitzt, so wird das Cyantitan in dem Halse der Retorte unzersetzt und als eine grauweiße Masse sublimirt. Dieses Cyantitan ist leicht löslich in Wasser, wird durch Ammoniak weiß

---

\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

und durch Galläpfelinfusion pomeranzengelb gefüllt, so wie es mit Zinn und ein wenig Salzsäure das gewöhnliche violette Titanchlorür gibt.

Malaguti \*) hat das krystallinische basische Antimonchlorid analysirt, welches durch Eingießen von Chlorantimon in eine große Menge Wassers 44stündige Ruhe erhalten wird, wobei der anfanglich weisse Niederschlag zu einer schweren, graulich-weißen, krystallinischen Masse zusammengeht. Er fand ihn zusammengesetzt aus 74,51 Antimonoxyd und 25,70 Chlorantimon, was sehr nahe der Formel  $\text{SbCl}_3 + 4\text{Sb}$  kömmt, aber  $2\frac{1}{2}$  Proc. Oxyd zu viel gegeben hat. Vergleicht man dieses Resultat mit allen denen, welche im letzten Jahresberichte, 185., angeführt worden sind, so findet man hinlänglich, daß die Verbindung durchaus nicht von ihrer Zusammensetzung erhalten wird, und daß sie ganz und gar von der Wassermenge abhängig ist, die man bei dem Versuch anwendet. Wahrscheinlich gibt es mehrere Proportionen, in welchen Chlorantimon und Antimonoxyd verbinden, aus welchen der Niederschlag dann gemischt ist. Der, welcher eine Analyse von dieser Verbindung machen will, muß also damit anfangen, eine Methode zu finden, eine dieser verschiedenen Proportionen hervorzubringen.

Die gefärbten Verbindungen, welche man erhält, wenn Schwefelantimon in Salzsäure aufgelöst und die warme Lösung abgekühlt wird, enthalten, nach Malaguti, keine chemischen Verbindungen von Antimonchlorid und Schwefelantimon, sondern sie sind simple Gemische in variirenden Verhältnissen, welche ein zusammengesetztes Microscop die mecha-

Pulvis Alga-  
rothi.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 220.

nische Vermischung der ungefärbten mit der gefärbten Verbindung deutlich zeigt.

*Chemische  
Analysen.  
Neue Art die  
Silicate zu  
analysiren.*

Laurent \*) hat eine verbesserte Methode vorgeschlagen zur Analyse der Silicate, welche von Salzsäure nicht aufgelöst werden. Vor einigen Jahren zeigte ich, daß man zur Analyse solcher Silicate mit vielen Vortheilen die wasserhaltige Flußssäure anwenden könne, welche erhalten wird, wenn man die concentrirte Säure bei der Bereitung in einer gewissen Menge abgekühlten Wassers auffängt. Laurent's Verbesserung besteht nun darin, für jede Analyse die Flußssäure darzustellen, und das Pulver, welches analysirt werden soll, in das Wasser zu legen, in welchem man die Säure auffängt. Wenn dieses eine Verbesserung ist, so besteht sie darin, daß man zur Verwahrung der Flußssäure kein Gefäß bedarf; außerdem aber hat sie den Uebelstand, daß, abgesehen von der Unannehmlichkeit bei jeder Analyse eine Flußssäure-Destillation zu bewachen, diese Säure in einem für das Athmen gefährlichen Ueberschuß übergeht, und daher eine Vorkehrung für den Abzug der Dämpfe erforderlich macht, die auch von Laurent beschrieben worden ist. Das Pulver muß in dem Tiegel oft umgerührt werden; aber die Dämpfe der Säure kommen in einem solchen Ueberschuß, daß man den kleinen Platinspatel nicht mit den Fingern halten kann, sondern ihn mit einer besondern Zange fassen muß; die Masse muß beständig umgerührt werden, wenn sie nicht mit Klumpen von Kieselerde überzogen werden soll, und, wiewohl die Operation in  $\frac{1}{4}$  Stunde geschehen könnte, so muß sie doch so lange vorsich gehen, daß die Destillation wenigstens  $\frac{3}{4}$  Stun-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 427.

den unterhalten wird, wenn man nicht Gefahr laufen will, daß die Masse, wie es sich durch die zu heftige Einwirkung von Zeit zu Zeit ereignet, herausgeworfen wird. — Aus allem diesem ist es also ganz klar, daß Laurent die von mir vorgeschlagene Methode gar nicht versucht hatte, als er sich vornahm, sie zu verbessern.

Persoz \*) hat als practisches Resultat seiner Arbeit über die Ordnung, nach welcher sich die Oxyde einander ausfällen, und wovon bereits oben die Rede gewesen ist, folgende, für die chemische Analyse nicht unwichtige Thatsachen angeführt.

Verschiedene  
Scheidungs-  
methoden von  
Persoz.

1) Eisenoxydul wird von Manganoxydul geschieden, wenn die Lösung, zur Oxydation des ersteren, mit Salpetersäure, und hierauf mit Kupferoxyd gekocht wird, wodurch das Eisenoxyd niederschlägt. Es ist klar, daß beide hierauf mit Schwefelwasserstoff von Kupferoxyd befreit werden müssen.

2) Die Oxydule von Kobalt, Nickel, Cerium, so wie das Zinkoxyd, werden von den Oxyden des Urans, Eisens, Chroms und von der Thonerde durch Kupferoxyd geschieden.

3) Das Eisenoxydul wird durch Kupferoxyd von Chromoxyd (Cr) geschieden. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so behandelt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und nachdem darin das Eisenoxyd dadurch zu Oxydul reducirt worden ist, wird das Chromoxyd durch Kupferoxyd gefällt.

4) Um die Oxydule von Kobalt und Nickel von Manganoxydul zu scheiden, verwandelt man sie erst in Chlorüre, und fällt dann die beiden ersteren durch Quecksilberoxyd aus. Persoz wendet

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 199.

dazu vorzugsweise das aus dem salpetersauren Salze auf trockenem Wege bereitete Oxyd an.

5) Cadmiumoxyd wird von Wisnuthoxyd durch Thonerde geschieden, welche das letztere ausfällt.

6) Zinnoxidul wird von Zinnoxid durch Thonerde gefällt. Hierbei entsteht jedoch die Frage, ob nicht das, was hierbei gefällt wird, Zinnsesquioxidul ist?

7) Zinnoxidul wird von Antimonoxyd durch Thonerde geschieden.

Aus einer Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure, welche neben den Oxydulen von Cerium, Uran, Kobalt, Nickel, Mangan und Zinkoxyd zugleich auch die Oxyde von Uran, Eisen, Chrom, Titan, Vanadium und Thonerde enthält, werden durch Kupferoxyd alle die letztgenannten gefällt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Anwendung so einfacher Scheidungsmittel für die chemische Analyse ein großer Gewinn sein, vorausgesetzt, daß sie hinreichend scharf sind. Persoz hat sich vorgenommen, diese Untersuchung auch auf andere Säuren, als Salpetersäure und Salzsäure, zu erstrecken.

Als Beispiel seiner Methode hat er die Analysen vom Cerit und von der Pechblende angeführt. Bei dem ersteren wandte er Kupferoxyd an, um das Eisen zu fällen. Die Pechblende wurde aufgelöst, dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, und hierauf mit Salpetersäure oxydirt. Durch Kupferoxyd wurde nun Uranoxyd und Eisenoxyd gefällt. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salpetersäure gelöst und mit Quecksilberoxyd gekocht, welches Eisenoxyd fällte. In der Lösung blieb dann Uranoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd zurück, wovon die beiden letzteren durch Schwefelwasser-

stoff gefällt wurden. — Persoz fügt hinzu, daß Bleioxyd statt Kupferoxyd angewandt werden könne; daß aber die Leichtigkeit, mit welcher es basische Salze bildet, das Resultat stets verwickelter mache.

Döbereiner \*) gibt folgende Methode an, um Kobalt und Mangan zu scheiden: Die Chlortre dieser Metalle werden in sehr wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit ihrem 15- bis 20fachen Volum Aethers vermischt, wodurch das Chlormangan ausgefällt wird, das Chlorkobalt aber zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das Chlormangan wird hierauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und diese Lösung aufs Neue mit Aether ausgefällt, was noch einmal wiederholt werden muß, um alles Kobalt zu entfernen.

Kobalt und  
Mangan zu  
scheiden.

Jordan \*\*) hat einen Apparat für die Silberprobe auf nassem Wege beschrieben, von dem er vermuthet, daß er größere Bequemlichkeit darbiere, als der von Gay-Lussac. Die Probirung geschieht übrigens nach ganz analogen Prinzipien.

Silberprobi-  
rung auf nas-  
sem Wege.

Gay-Lussac \*\*\*) fand bei einer streitigen Silberprobe auf nassem und trockenem Wege; wobei auf dem ersteren  $\frac{1}{4}$  Proc. Silber mehr als auf dem letzteren gefunden war, daß das Silber Quecksilber enthielt, welches mit dem Chlorsilber zugleich gefällt worden war, welche Fällung des ersteren statt findet, gleichviel ob die Lösung Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalte. Wenn im Silber 4 bis 5 Tausendtheile Quecksilber enthalten sind, so hat das gefällte Chlorsilber nicht die Eigenschaft, sich im directen Sonnenlichte zu schwärzen.

\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 254.

\*\*) Poggend. Annal. XXXIV. 46.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 218.



zen, so daß man dadurch diese Einmischung sehr leicht erkennen kann. Sogar von 2 Tausendtheilen wird die Schwärzung des Chlorsilbers im Sonnenlichte wenig merkbar. Aber Gay-Lussac fand, daß man bei einem so geringen Quecksilbergehalte seine Gegenwart doch bemerklich machen kann, wenn man anfänglich nur  $\frac{1}{4}$  des aufgelösten Silbers fällt, womit dann schon das Quecksilber niederfällt. Den Niederschlag setzt man dann dem Sonnenlichte aus, und, enthielt das Silber auch nur  $\frac{1}{4}$  Tausendtheil Quecksilber, so verräth es sich doch dadurch, daß es die Schwärzung der dem Lichte zugewandten Seite des Niederschlages zu verhindern vermag.

Scheidung  
des Palladiums  
von  
Kupfer.

Döbereiner \*) gibt folgende Methode an, um Palladium von Kupfer zu scheiden: Beide Metalle werden in Salpetersäure aufgelöst, die mit vielem Wasser verdünnte Lösung wird mit ameisen-saurem Kali vermischt und gekocht, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt, wodurch das Palladium reducirt wird, und das Kupfer in der Lösung bleibt. Ist in der Lösung auch Silber zugegen, so wird auch dieses reducirt.

Einfache Analyse  
der Platinerze.

Döbereiner d. J. \*\*) hat folgende Vereinfachung der Analyse der Platinerze vorgeschlagen: Das Platinerz wird in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte aufgelöst. Die Salpetersäure wird auf einmal zugesetzt, die Salzsäure aber in kleinen Portionen. Ob die Säure gesättigt sei, erkennt man an dem anfangenden Stoßen beim Kochen. Das Destillat, welches Osmium enthält, wird mit Kalkmilch gesättigt, filtrirt und kochend mit ameisen-sau-rem

\*) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

\*\*) A. a. O. pag. 255.

rem Kali gefällt, wobei das reducirte Osmium als ein blaues Pulver niederfällt.

Das in der Säure Ungelöste wird mit Ammoniak behandelt und damit auf einen Chlorsilbergehalt geprüft.

Die freie Säure der Lösung wird an einem dunklen Orte, bei Feuerlicht, mit Kalkmilch gesättigt, so nahe wie möglich; darauf wird sie mit Kalkwasser, welches man in großem Ueberschusse zusetzt, gefällt, dann schnell filtrirt und der Niederschlag mit Kalkwasser gewaschen. Dieser Niederschlag enthält keine Spur von Platin, sondern die Oxyde von Iridium, Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer. Die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure sauer gemacht und durch Zink gefällt. Sobald die Flüssigkeit farblos ist, ist das Platin ausgefällt. Von dem Zink wird das Platin mit Wasser und verdünnter Salzsäure wohl abgespült, worauf es zur Befreiung von der Mutterlauge mit Wasser und zuletzt mit Salzsäure ausgekocht wird. Dann wird es gut ausgewaschen, und das Palladium daraus mit reiner Salpetersäure ausgezogen.

Der durch Kalkwasser entstandene Niederschlag wird noch feucht in Salzsäure aufgelöst, und aus der Lösung das Palladium und Kupfer durch Cyanquecksilber ausgefällt. Diese werden dann nach der vorhin angeführten Methode getrennt.

Die mit Cyanquecksilber vermischte Flüssigkeit wird nun mit Salmiak vermischt und eingetrocknet. Aus der trocknen Salzmasse zieht Alkohol von 0,833 spec. Gew. das Eisenchlorid. Durch Glühen wird dann der Rückstand reducirt, und Iridium und Rhodium mit saurem schwefelsauren Kali geschieden.

Scheidung  
des Eisen-  
oxyds von  
Phosphor-  
säure.

Erdmann \*) empfiehlt als die beste Art, Eisenoxyd und Phosphorsäure quantitativ zu scheiden, das phosphorsaure Eisenoxyd mit Ammoniak zu fällen, und den Niederschlag durch Glühen mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, welches sich dabei vollkommen der Phosphorsäure bemächtigt. Ist in dem Niederschlage zugleich phosphorsaure Thonerde enthalten, so löst sich diese durch das Alkali mit in dem Wasser auf, kann aber geschieden werden, wenn man die Natronlösung mit Salpetersäure bis zum geringen Ueberschuß sättigt, und dann mit Ammoniak als basische phosphorsaure Thonerde ausfällt. Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Leichtes Reducionsmittel für metallische Gifte.

Göbel \*\*) empfiehlt das ameisensaure Natron als bestes Reducionsmittel, sowohl der Oxyde, als auch der Schwefelmetalle und Salze, bei gerichtlichen microchemischen Untersuchungen auf metallische Gifte, zu welchem Zweck es mit dem zu prüfenden Körper vermischt, und damit in einer gewöhnlichen kleinen Röhre in der Flamme einer Lampe erhitzt wird. Er führt an, auf diese Weise im Kermes, Sulphur auratum und schwarzen Schwefelantimon  $\tau\sigma\sigma\sigma$  beigemischten Schwefelarseniks entdeckt zu haben. Es verdient diese Angabe gewiss alle Aufmerksamkeit; aber man kann fragen, wie vorher bestimmt worden sei, daß diese Präparate nicht mehr als  $\tau\sigma\sigma\sigma$  Schwefelarsenik enthielten?

Kohlenoxydgas als Reducionsmittel bei chemi-

Er empfiehlt überhaupt das Kohlenoxydgas als ein geeignetes Reducionsmittel für Metalloxyde. Chlorsilber gab dabei metallisches Silber und Chlor-

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 470.

\*\*) A. a. O. VI. 382.

Kohlenoxyd (Phosgengas). Bekanntlich hat Sef-  
 schen Versu-  
 chen.  
 gefunden, daß die Eisenerze in den Eisen-  
 schmelzen durch Kohlenoxydgas zu metallischem Eisen  
 überführt werden, indem sich diese Reduction darin  
 vollzieht, als die Einwirkung der Kohle ge-  
 nügen kann, so daß die Gufseisenschmelzung auf  
 zwei Elementen beruht: 1) der Reduction mittelst Koh-  
 lenoxydgas in gelinder Glühhitze, und 2) Vereini-  
 gung des reducirten Eisens mit Kohle, und darauf  
 folgende Schmelzung bei einer noch stärkeren Hitze  
 weit unten im Hohofen.

Gay-Lussac \*) hat eine neue Vorschrift zur  
 Bestimmung des Chlorgehalts in dem sogenannten  
 Chlorkalk gegeben, welche Bestimmung man Chlo-  
 rometrie genannt hat. Bekanntlich gründeten sich  
 früheren Methoden auf das Vermögen des Chlor-  
 kalks, die Farbe der Indigblau-Schwefelsäure zu  
 zerstören; aber die Veränderlichkeit dieser veran-  
 laßte wiederholte Versuche, bessere Methoden zu  
 finden, welche in diesen Jahresberichten angeführt  
 worden sind. Dem Indigblau hat er nun drei an-  
 dere Lösungen substituirt, wovon jede für sich ge-  
 ben kann. 1) Eine Lösung von arse-  
 nischer Säure in Salzsäure; 2) eine Lösung von Cyan-  
 kalium; 3) eine Lösung von salpetersaurem  
 Silber. Von diesen macht man sich Lösungen,  
 wovon ein gegebenes Volum eine bekannte  
 Menge des Reaktionsmittels enthält. Kurz vor dem  
 Gebrauch wird die anzuwendende Lösung mit einem  
 wenig Indigblau gefärbt. Darauf macht man sich  
 aus dem Chlorkalk eine Lösung in einem bestimm-  
 ten Wasservolumen, und untersucht, wie viel davon  
 verbraucht werden muß, um das Indigblau zu zer-  
 stören.

Chlorome-  
 trie.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 225.

stören. So lange von dem Reaktionsmittel noch etwas übrig ist, erhält sich die blaue Farbe, deren Verschwinden anzeigt, daß man genug zugesetzt habe. Bei Quecksilberoxydsalz bedarf es des Zusatzes von Indigblau nicht; man fällt sie in einer Proberöhre mit Salzsäure, und setzt so lange Chlorkalklösung zu, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Das Chlortür absorbiert das Chlor und verwandelt sich damit so schnell in Chlorid, daß dazu kein Ueberschuß von Chlor erfordert wird. Von diesen dreien gibt Gay-Lussac der arsenigen Säure den Vorzug.

Dieselbe Prüfungsmethode wendet er auch auf den Braunstein an. 3,89 Grm. Mangansuperoxyd geben 1 Liter Chlorgas. Der unreinere Braunstein gibt nach Verhältniß seiner Unreinheit weniger. Man wiegt 3,89 Grm. Braunstein ab, fängt davon das Chlor in kohlensaurem Kali oder Natron auf, und unterwirft diese Lösung der Chlorometerprobe. In Betreff des Näheren muß ich auf seine Abhandlung verweisen.

---

## *Mineralogie.*

Gerhardt \*) hat die sehr verdienstliche Arbeit unternommen, die procentischen Resultate einer Menge analysirter Silicate zu durchrechnen und sie mit den aus den Analysen gezogenen Formeln zu vergleichen. Dabei fanden sich bei den Formeln eine Menge von grösseren oder geringeren Unrichtigkeiten, die theils durch Rechnungsfehler, theils durch Druckfehler entstanden waren, und die der eine Schriftsteller von dem andern abgeschrieben hat. Mit dieser nützlichen und mühsamen Arbeit hat er noch eine andere verbunden, nämlich neue Formeln zu entwerfen. Diese beiden Sachen sind jedoch nicht gleich leicht, und die letztere erfordert etwas mehr, als rechnen zu können. Die Mineralien sind aus ihren, wenn man so sagen darf, Mutterlaugen auskrystallisirt, und schliessen davon in ihrer krystallisirten Masse mehr oder weniger ein, welches, wenn es mit in die Formeln kommt, darin gewiss noch fremder ist, als in den Krystallen selbst. Die Verbindungen in bestimmten Verhältnissen sind bestimmten Gesetzen unterworfen, und gestatten nicht die Erdichtung von Zwischengraden, wie man sie gerade bedarf; die Krystallformen sprechen auch ein Wort mit, welches in vielen Fällen verstanden wer-

Neue Berechnung der Zusammensetzungsformeln der Silicate.

---

\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 44 u. 105.

den kann und stets die Aufmerksamkeit auf sich ziehen muß; isomorphe Substitutionen finden oft statt, aber isomorphe Körper substituiren sich einander nicht immer, und es ist nicht erlaubt, alles, was die Formel zu einer isomorphen Einheit bedarf, blindlings zusammenzuschlagen. Einige der von Gerhardt aufgestellten neuen Formeln sind offenbar richtig, andere sind wahrscheinlicher, als die, welche er verbessert hat; die meisten aber sind unzulässig. Zu diesen rechne ich z. B. die Formeln für den Amphibol und den Pyroxen, worin er von allen Basen eine isomorphe Einheit macht, und eine solche auch von der Kieselerde und der Thonerde, wenn diese letztere zugegen ist. Wenn die Einheit der Basen durch  $B$ , und die Einheit der Säure durch  $S$  ausgedrückt wird, so ist die mineralogische Formel  $= B^9 S^{21}$ , oder die chemische  $= B^9 Si^7$ . Bei dem Feldspath findet er für das erste Glied überall  $2BS^4$ , und das andere variirend zwischen 5 und 9 Atomen  $AS^3$ , ohne daß diese großen Abweichungen sich in der Krystallform ausdrücken.

*Neue Mineralien.*  
Kupferantimon-  
glanz.

H. Rose \*) hat den von Zinken entdeckten und benannten Kupferantimonglanz vom Harz analysirt; nach ihm besteht er aus:

Schwefel . . . . .	26,34
Antimon . . . . .	46,81
Eisen . . . . .	1,39
Kupfer . . . . .	24,46
Blei . . . . .	0,56

welches die Formel  $= Cu + Sb$  gibt. Gustav Rose \*\*) hat die Krystallform beschrieben.

\*) Poggend. Annal. XXXV. 357 u. 361.

\*\*) A. a. O. pag. 360.

Boulanger \*) hat ein aus Schwefelblei und Schwefelantimon bestehendes neues Mineral beschrieben, welches bei Molières, im Canton Vigan, Departement Gard in Frankreich, vorkommt. Bis jetzt ist es nur als eine krystallinische Masse von gewunden faserigem Bruch gefunden worden. Sein spezifisches Gewicht ist  $\approx 5,97$ . Auswendig ist es mit Eisenoxyd und gelben Theilen bekleidet, die durch Oxydation des Minerals entstanden zu sein scheinen. Es kömmt in Quarz mit Schwefelkies vor. Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht; in Salzsäure löst es sich beim Kochen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, vollkommen auf. Durch Auflösung in Salzsäure, wobei eingemengter Quarz und Schwefelkies ungelöst blieben, wurde es analysirt. Es besteht aus:

		Nehmen auf an Schwefel.	
Antimon	23,2		8,68
Blei	49,0	7,59	8,44
Eisen	1,1	0,65	
Kupfer	0,8	0,20	
Schwefel	16,9		17,92
Schwefelkies	5,6		
Quarz	0,6		
	<u>97,2</u>		

Mit Vernachlässigung der kleinen Einmischungen von Eisen und Kupfer, besteht also dieses Mineral hauptsächlich aus  $3\overset{'''}{\text{Pb}} + \overset{'''}{\text{Sb}} = \overset{'''}{\text{Pb}}^3\overset{'''}{\text{Sb}}$ . Dieser Verbindungsgrad ist vorher im Bournonit vom Pfaffenberg bei Neudorff (Jahresb. 1831, p. 170.), worin er mit dem entsprechenden Kupfersalze vereinigt ist, gefunden worden. Wir kennen also

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 484.



jetzt vier verschiedene bestimmte Verbindungen des Schwefelantimons (des unterantimonigen Sulfids) mit Schwefelblei, nämlich Zinkenit  $= \text{Pb}^{\text{I}}\text{Sb}^{\text{III}}$ , Jamesonit  $= \text{Pb}^{\text{I}}\text{Sb}^{\text{III}^2}$ , Federerz  $\text{Pb}^{\text{I}^2}\text{Sb}^{\text{III}}$ , und das neue noch nicht benannte Mineral  $= \text{Pb}^{\text{I}^3}\text{Sb}^{\text{III}}$ .

Nickelwismuthglanz.

v. Kobell \*) hat unter dem Namen Nickelwismuthglanz ein neues Mineral beschrieben, von Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen, wo es mit Quarz und Kupferkies vorkömmt, und Quarz ganz fein eingemischt enthält. Es krystallisirt in Würfeln und Octaëdern, besitzt eine hell stahlgraue Farbe und Metallglanz. Dabei ist es spröde und gibt ein graues Pulver. Seine Härte fällt zwischen Flußspath und Apatit. Es besteht aus:

Schwefel . . . . .	38,46
Nickel . . . . .	40,65
Eisen . . . . .	3,48
Kobalt . . . . .	0,28
Wismuth . . . . .	14,11
Kupfer . . . . .	1,68
Blei . . . . .	1,58

Nach dieser Analyse berechnet v. Kobell die Formel  $= \text{Bi}^{\text{I}} + 4\text{Ni}^{\text{III}}$ , worin jedoch ein Atom Nickel durch Eisen substituirt ist. Dieser Schwefelungsgrad des Nickels ist bisher noch nicht angetroffen worden.

Dréelith.

Unter dem Namen Dréelith (dem Marquis De Drée zu Ehren) hat Dufresnoy \*\*) ein von De Drée als neu bestimmtes Mineral beschrieben, welches auf den Halden der verlassenen Bleigrube La

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 332.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 102.

üre, in der Nachbarschaft von Beaujeu in Frank-  
 a, vorkömmt. Dieses Mineral findet sich in sehr  
 m, weissen, rhomboidalen Krystallen mit mat-  
 Oberfläche, aber von glänzendem Bruch. Es  
 dem Chabasit sehr ähnlich. Sein spec. Gew.  
 2 bis 3,4. Es ist ein wenig härter als Kalk-  
 e, und schmilzt vor dem Löthrobre zu einem  
 m, blasigen Glase. Mit Salzsäure braust es  
 wenig auf, löst sich aber nur zum Theil darin.  
 Die Krystalle sitzen in Drusenhöhlen in einer  
 stigen Bergart, gemengt mit Theilen von ver-  
 stem Feldspath. Das Mineral fand er zusam-  
 gesetzt aus:

Schwefelsaurer Baryterde .	61,731
Schwefelsaurer Kalkerde . .	14,274
Kohlensaurer Kalkerde . .	8,050
Kalkerde . . . . .	1,521
Kieselerde . . . . .	9,712
Thonerde . . . . .	2,404
Wasser . . . . .	2,308

atomistische Zusammensetzung kann noch nicht  
 ant werden.

Laurent \*) hat ein Mineral beschrieben und  
 irt, welches er für neu hält, und welchem er  
 Namen Wichtyn gegeben hat, weil es an einer  
 e in Finland vorkommen soll, die Wichty (?)  
 t. Es ist schwarz, von mattem und schwach-  
 bligem Bruch, hat zwei deutliche, nicht leicht  
 endende Durchgänge, welche ein rhomboidisches,  
 rechtwinkliges Prisma ausweisen. Spec. Gew.  
 3. Es ritzt Glas, wirkt auf die Magnetnadel,  
 nicht von Säuren aufgelöst, enthält kein Was-

Wichtyn.

ser, und schmilzt zu einem schwarzen Email. Seine Zusammensetzung ist:

Kieselerde	56,3	enthält Sauerstoff	= 29,2	4.
Thonerde	13,3	"	"	1.
Eisenoxyd	4,0	"	"	
Eisenoxydul	13,0	"	"	
Kalkerde	6,0	"	"	1.
Talkerde	3,0	"	"	
Natron	3,5	"	"	
Verlust	0,9			

Laurent leitet daraus die Formel

$$= \frac{N}{C} \left\{ \frac{M}{f} S^2 + \frac{A}{F} \right\} S^2 \text{ ab.}$$

*Bekannte Mineralien.*  
Diamanten in Nordafrika.

In dem Goldsande des Flusses Gumel in der Provinz Constantine in Nordafrika sollen Diamanten vorkommen. Drei solcher sind von den Eingebornen dem Sardinischen Consul Peluzo verkauft worden, welcher sie nach Frankreich geschickt hat. Zwei von diesen Diamanten sind für die Sammlung des Jardin des plantes angekauft, und Brongniart \*) hat in Beziehung hierauf erwähnt, daß die Carthaginenser bereits mit Diamanten gehandelt hätten, die sie aus dem Innern von Afrika erhielten.

Platinsand in Ava.

Im Lande der Birmanen, nicht weit von der Stadt Kannä, hat man einen mit Goldkörnern und deren gewöhnlichen Begleitern untermischten Platinsand gefunden. Er findet sich in dem Sande der Bäche, welche sich in den Fluß Kyendween ergießen. Nach einer vorläufigen Untersuchung von Prinsep \*\*) enthält er 20 Procent Platin und 80

\*) Bullet. de la soc. Géol. IV. p. 164. — Poggend. Annal. XXXII. 480.

\*\*) Poggend. Annal. XXXIV. 380.

**Procent Iridium.** Dieses stimmt sehr nahe mit der Zusammensetzung des sogenannten Iridiums von Si- Gediegen Iridium.  
birien überein, welches von L. Svanberg \*) analysirt worden ist, der es zusammengesetzt fand aus:

Iridium . . . . .	76,85
Platin . . . . .	19,64
Palladium . . . . .	0,89
Kupfer . . . . .	1,78
	<hr/> 99,16

Das spec. Gew. dieses gediegenen Iridiums, welches Breithaupt zu 23,646 bis 22,49 angegeben hatte, fand Gustav Rose = 22,65. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Bei Rheinbreitbach und bei Moldava kommt be- Kupferblüthe.  
kanntlich eine Varietät des natürlichen Kupferoxyduls in haarförmigen Krystallen vor, die den Namen Kupferblüthe erhalten hat. Suckow \*\*) hat diese Krystalle untersucht, und gefunden, daß, wiewohl sie einerseits nichts anderes als reines Kupferoxydul sind, dessen Krystallform gewöhnlich dem regulären Systeme angehört, diese Krystalle doch andererseits sechsseitige Prismen mit Winkeln von 120° und schief abgestumpften Enden sind. In Betracht dieser Dimorphie glaubt Suckow, die Kupferblüthe für eine eigenthümliche Mineralspecies erklären zu müssen.

In dem Serpentin von Hume, auf Negroponte in Hydromagne- sit.  
Griechenland, ist natürliche Magnesia gefunden worden; sie wurde von v. Kobell \*\*\*) untersucht, und hat mit der künstlichen ganz gleiche Zusam-

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 379.

\*\*) A. a. O. pag. 528.

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie, I. 80.

mensetzung. Vorher ist sie nur aus den Serpentinlagern bei Hoboken, New-York in den Vereinigten Staaten, bekannt gewesen. v. Kobell hat ihr den Namen Hydromagnesit gegeben.

Serpentin-  
krystalle.

Quenstedt \*) hat die Krystallform der Afterkrystalle des bei Snarum in Norwegen vorkommenden Specksteins untersucht, und gefunden, daß sie mit der des Olivins übereinstimmt, weshalb er die Vermuthung aufstellt, daß sie durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf Olivin entstanden sein könnten, während der geologischen Periode, in welcher man vermuthet, daß das Wasser der Erde noch einen Theil von ihrer Atmosphäre ausgemacht habe.

Thonarten.

Zu den interessanten Untersuchungen Forchhammer's über die Zusammensetzung der Thonarten, welche ich im letzten Jahresb., p. 218., anführte, habe ich aus seiner nun publicirten ausführlichen Abhandlung \*\*) darüber noch die Analyse des Porzellanthon's von Passau hinzuzufügen, welcher nicht durch Verwitterung von Feldspath, sondern von Porzellanspath entsteht, und deswegen eine andere Zusammensetzung hat, als die im vorigen Jahresb. angeführten Thonarten ( $A^2 S^{12} Aq^6$ ). Nach Abzug der kohlensauren Kalkerde, des kohlensauren Eisen- und Manganoxyduls, und des unlöslichen Rückstandes, besteht nämlich der Passauer Thon aus:

Kieselerde . . . . .	46,92
Thonerde . . . . .	34,81
Wasser . . . . .	18,27

entsprechend der Formel  $A^2 S^3 + Aq$ .

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 370.

\*\*) A. a. O. XXXV. 334.

Bley \*) hat einen Thon vom Gutttenberge bei Halle an der Saale untersucht, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde . . . . .	39,625
Thonerde . . . . .	45,000
Kohlensaurer Talkerde	3,320
Eisenoxyd . . . . .	0,067
Manganoxydul . . . . .	0,187
Wasser . . . . .	10,000

Diese Resultate entsprechen sehr nahe der Formel  $= 2AS + Aq$ .

Forchhammer \*\*) hat den Kieselsinter vom Seyser, den Cacholong und den Feueropal von den Opale. mit folgenden Resultaten untersucht:

	Kieselsinter.	Cacholong.	Feueropal.
Kieselerde	84,50	95,50	88,73
Thonerde	3,07	0,20	0,99
Eisenoxyd	1,92	—	—
Talkerde	0,69	0,06	0,49
Salz und Natron	0,91	0,15	0,34
Talkerde	1,05	0,80	1,48
Wasser	7,87	3,49	7,97

Das Bleigummi hat sich auch bei Nuisière, in Bleigummi. in Nachbarschaft von Beaujeu, gefunden. Vorher war es nur bei Huëlgoat gefunden worden. Dumasnoy \*\*\*) hat es analysirt und mit dem vom letzt genannten Orte gleich zusammengesetzt gefunden, nämlich  $= Pb\ddot{A}l^2 + 6H$ . Es war mechanisch mit ein wenig phosphorsaurem Blei vermischt.

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 313.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 349.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 440.

Feldspath.  
Zwillingskry-  
stalle dessel-  
ben.

Kayser \*) hat einen Cyclus von 12 Gesetzen für Zwillingskrystalle, nach welchem die Feldspath-krystalle zusammengewachsen sein können, beschrieben. In Betreff dieser Arbeit muß ich auf die Abhandlung hinweisen.

Künstlicher  
Feldspath.

Heine \*\*) hat in den Schlacken eines Hohofens Krystalle von Feldspath gefunden, welche aus der Schlacke angeschossen waren. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Kieselerde . . . . .	65,953
Thonerde . . . . .	18,501
Eisenoxyd . . . . .	0,685
Kalkerde . . . . .	4,282
Kupferoxyd . . . . .	0,128
Kali . . . . .	10,466

Zersetzung  
des Feld-  
spaths durch  
Wasser bei  
hoher Tem-  
peratur und  
hohem Druck.

Forchhammer \*\*\*) hat gezeigt, daß, wenn man pulverisirten Feldspath der Einwirkung des Wassers von  $+222^{\circ}$  in einem Gefäße, welches den dazu nöthigen Druck von mehr als 23 Atmosphären aushält, aussetzt, dieses Wasser daraus so viel Liquor silicum auszieht, daß es alkalisch reagirt, und daß man durch Sättigung desselben mit Salzsäure und Abdunsten mit Platin gefälltes Doppelsalz erhalten kann.

Natronspodu-  
men.

Laurent †) hat einen Natronspodumen von Arriege in Frankreich analysirt; er bestand aus:

Kieselerde	62,6	Sauerstoff =	32,5	11.
Thonerde	24,6	"	"	11,5
Eisenoxyd	0,1			4.

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 109. 301.

\*\*) A. a. O. pag. 351.

\*\*\*) A. a. O. XXXV. 354.

†) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 108.

Natron	8,9	Sauerstoff	=	2,2	} 1.
Kalkerde	3,0	"	"	0,8	
Talkerde	0,2				

Laurent gibt dafür die Formel  $= \frac{C}{N} \left\{ S^3 + 4AS^2 \right.$

Diese Analyse stimmt sehr nahe mit meiner von dem Natronspodumen aus der Nachbarschaft von Danvikstull in Stockholm (Jahresb. 1825, p. 147.) überein.

Laurent und Holms \*) haben ein Mineral analysirt, womit gewisse Laven des Vesuvs angefüllt sind, so daß sie wie Porphyr aussehen. Die Krystalle sind weiß, von glasigem Bruch, und für Feldspath angesehen worden. Sie bestanden aus:

Kieselerde	49,9	Sauerstoff	25,00	18.
Thonerde	34,0	"	15,90	} 12.
Eisenoxyd	2,4	"	0,72	
Natron	5,1	"	1,30	} 1.
Kali	0,9	"	0,15	
Kalkerde	9,5	"	2,66	} 2.
Talkerde	0,2	"	0,01	

$$= \frac{N}{K} \left\{ S^2 + 2CS^2 + 12AS \right.$$

Lappe \*\*) hat einen Asbest von Koruk auf Grönland analysirt. Er ist weiß, langfaserig, seidenglänzend, mit leicht trennbaren und etwas spröden, aber etwas stechenden Fasern. Er ist zusammengesetzt aus: Asbest.

Kieselerde . . . . .	58,48
Eisenoxydul . . . . .	9,22

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 332.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 486.



Talkerde . . . . .	31,38
Kalkerde . . . . .	0,04
Spuren von Mangan, Thonerde und Phosphorsäure .	0,88

Er ist also  $= fS^2 + 6MS^2$ , oder  $\frac{M}{f} \left. \vphantom{\frac{M}{f}} \right\} S^2$ . Es ist sehr wahrscheinlich, daß der am Taberg in Wärmland vorkommende Asbest eine ähnliche Zusammensetzung habe.

**Chloritspath.** Der im Jahresb. 1834, p. 147., erwähnte Chloritspath ist von Erdmann \*) analysirt worden, welcher ihn zusammengesetzt fand aus:

	1.	2.
Kieselerde	24,90	24,963
Eisenoxydul	28,89	31,204
Thonerde	46,20	43,833

Hieraus ergeben sich 3 Atome Eisenoxydul, 2 Atome Kieselerde und 3 Atome Thonerde als die geringste Anzahl von Atomen, welche darin mit einander vereinigt sein können. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die stärkste Base oder die stärkste Säure darin getheilt ist. Erdmann nimmt die letztere als getheilt an, und gibt danach die Formel  $= fS + A^3S$ . Im ersteren Falle würde diese  $= fS^2 + fA^6$  sein. Da das Eisenoxydul die Thonerde ganz ausfällt, und da die Kieselerde hier nicht ausreicht, mit dem Oxydul ein neutrales Salz zu bilden, so ist es wohl wahrscheinlich, daß eine Verbindung, wie  $fS + A^3S$  ist, nicht Bestand haben kann, sondern daß sie in ein Aluminat und in ein höheres Silicat verwandelt werde.

Bey-

---

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 89.

**Beyrich** \*) hat in der Nachbarschaft von Phenakit. Framont, im Ober-Breusch-Thale, einen neuen Fundort des Phenakits (Jahresh. 1834, p. 156.) entdeckt. Seine Krystalle, die er beschrieben hat, weichen etwas von dem aus Sibirien ab, seine Zusammensetzung aber ist nach Bischof's Analyse diesem ganz gleich, nämlich ein Bisilicat der Beryllerde.

**Nordenskiöld** \*\*) hat den Cymophan in Cymophan. dem Smaragd und Phenakit führenden Glimmerschiefer der Gegend von Ekatherinenburg gefunden. Bei Tageslicht ist dieses Mineral grünlich, bei Lampenlicht aber röthl. Dieser Umstand läßt erkennen, daß seine farbende Substanz Chromoxyd ist.

**V. Kóbell** \*\*\*) hat ein Mineral von Gröfsarl Epidot-Gabbro. in Salzburgischen beschrieben, welches er Epidot-Gabbro nennt. Es ist ein graugrüner, amorpher Epidot von 3,2 spec. Gew., in welchem ein Theil der Kalkerde durch Kali und Talkerde, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Die von Besnard angestellte Analyse gab:

Kieselerde	40,00
Thonerde	26,46
Eisenoxyd	6,33
Kalkerde	20,66
Talkerde	3,60
Kali	1,5

welches die Formel  $\equiv M \left\{ S + 2 \frac{A}{F} \right\} S$  gibt.

**Fuchs** †) hat die schwarze Kreide von Lud: Zeichenschie-

\*) Poggend. Annal. XXX. Mineral. 1834.

\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 133

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie, V. 242.

†) A. a. O. pag. 322.

fer (schwarze wigsstadt im Bayreuthschen untersucht und zusammen-  
Kreide). mengesetzt gefunden aus:

Kieselerde . . . . . 57,59

Thonerde . . . . . 12,92

Kali (natronhaltig) . . . . . 4,02

Talkerde . . . . . 0,57

Eisenoxyd . . . . . 0,87

Kohle . . . . . 17,52

Wasser . . . . . 6,30

Sie ist also ein Gemenge eines erdigen Minerals mit Kohle. Dieses Mineral scheint so zusammengesetzt zu sein, daß die Thonerde und das Kali darin mit so viel Kieselerde gesättigt sind, daß deren Sauerstoff vier Mal so viel als der der Basen beträgt. Fuchs vermuthet darin eine Spur von Vanadin, weil die Thonerde mit Schwefelsäure eine gelbe Farbe gab, die durch zugesetzte Weinsäure bläulich wurde.

Baryto-  
Calcit.

Johnston\*) hat einen Baryto-Calcit ( $\text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}}$ ) von Alston-Moore, seinem gewöhnlichen Fundorte, und einen andern von Fallow-Field in der Nachbarschaft von Hexham in Northumberland beschrieben, beide hatten die Krystallform des Aragonits und ein spec. Gew.  $\approx 3,76$ ; der letztere hatte aber eine rothbraune Farbe. Bekanntlich hat der gewöhnliche Baryto-Calcit die Form des Kalkspaths, wogegen der Baryto-Calcit denselben Dimorphismus besitzt, wie der Kalkspath. Die Baryterde ist also isomorph mit Talkerde.

Wolframsau-  
res Bleioxyd.

Naumann\*\*) hat verschiedene Krystallverhältnisse des wolframsauren Bleioxyds beschrieben

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 668.

\*\*) A. a. O. pag. 373.

und abgebildet, in Betreff welcher ich jedoch auf seine Abhandlung verweisen muß.

Winkelblech \*) hat den Kobaltvitriol von Kobaltvitriol. Bieber analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Talkerde	3,864	1	3,789
Kobaltoxydul	19,909	3	20,632
Schwefelsäure	29,058	4	29,396
Wasser	46,830	28	46,183

Seine Zusammensetzung kann also ausgedrückt werden durch  $MgS + 3CoS + 28H$ .

Erdmann \*\*) hat zwei Sumpferze aus der Sumpferze. Nachbarschaft von Leipzig analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	1.	2.
Wasser . . . . .	28,800	23,950
Kieselerde . . . . .	9,200	5,950
Phosphorsäure . . . . .	10,990	9,570
Thonerde . . . . .	0,411	0,730
Eisenoxyd mit Spuren von Mangan	51,100	60,500

Das im vorigen Jahresb., p. 211., von Fuchs beschriebene Mineral, welches er Triphyllin genannt hat, kommt, nach näheren von Fuchs \*\*\*) darüber eingezogenen Nachrichten, bei Rabenstein in demselben Quarzbruch mit dem rosenrothen Quarz, Smaragd und Tantalit vor. Der auf derselben Stelle vorkommende Triplit ist nichts anders, als verwiteter Triphyllin, welcher deutlich inwendig aus dem Uebergange des Triplits in den Triphyllin hervor-

Triphyllin  
und Triplit.

\*) Annal. der Pharmacie, XIII. 267.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, V. 470.

\*\*\*) A. a. O. pag 319.

geht. Der Triplith enthält keine Spur von Lithion mehr und ist zusammengesetzt aus:

Phosphorsäure . . . . .	35,70
Eisenoxyd . . . . .	48,17
Manganoxyd . . . . .	8,94
Kieselerde . . . . .	1,40
Wasser . . . . .	5,80

Nach Fuchs kann der Triphyllin mit größerer Leichtigkeit, als irgend ein anderes Mineral, zur Darstellung des Lithions angewandt werden. Das Mineral wird nämlich in Salzsäure aufgelöst, das Eisen durch Kochen mit ein wenig Salpetersäure höher oxydirt, und hierauf mit Ammoniak ausgefällt, welches dann alle Phosphorsäure mit niederreißt. Die verdunstete Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten salzsaures Lithion, welches durch etwas Mangan verunreinigt ist, das mit Ammonium-Sulfhydrat daraus entfernt werden kann. Will man schwefelsaures Lithion haben, so wendet man Schwefelsäure statt Salzsäure an.

Uebergangs-  
Thonschiefer.

H. Frick \*) hat den Uebergangs-Thonschiefer analysirt. Er wurde zuerst als Ganzes durch Glühen mit Kali analysirt, und hierauf eine andere Portion davon mit Salzsäure zersetzt, die Kieselerde mit kohlensaurem Natron ausgezogen, und das ungelöste Mineral dann durch Glühen mit kohlensaurer Baryterde analysirt.

#### Analysen des ganzen Thonschiefers von

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde . . . . .	60,03	68,83	64,57
Thonerde . . . . .	14,91	17,11	17,30

\*) Poggend. Annal. XXXV. 188.

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Eisenoxyd . . . . .	8,94	8,23	7,46
Talkerde . . . . .	4,22	1,90	2,60
Kalkerde . . . . .	0,51	0,24	0,46
Kupferoxyd . . . . .	0,28	0,27	0,30
Wasser . . . . .	4,45	4,03	4,08
Kali, Kohle und Verlust	3,87	4,17	1,99
Kohlensaure Talkerde .	2,79	1,22	1,24

### Analysen des Thonschiefers mit Salzsäure:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Von der Säure zersetzt	27,98	26,46	23,61
Unzersetzt . . . . .	71,02	73,54	76,59

Der von der Säure zersetzte Theil des Minerals bestand aus:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde . . . . .	23,01	22,39	22,16
Thonerde . . . . .	16,29	19,35	21,48
Eisenoxyd . . . . .	20,19	27,61	27,57
Talkerde . . . . .	11,60	7,00	8,29
Kali . . . . .	1,96	2,37	1,65
Wasser . . . . .	15,98	15,75	17,31
Kohlensaurer Talkerde .	8,22	4,29	2,25
	<u>97,25</u>	<u>98,76</u>	<u>100,71</u>

Der von der Säure nicht angegriffene Theil des Minerals bestand aus:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde . . . . .	59,92	62,59	64,58
Thonerde . . . . .	14,89	16,88	17,10
Eisenoxyd . . . . .	9,03	8,42	7,43
Talkerde . . . . .	4,42	2,26	2,29
Kalkerde . . . . .	0,51	0,24	0,16
Kali . . . . .	2,75	3,31	2,93

	Goslar	Benndorf	Lehsten.
Wasser . . . . .	4,45	4,03	4,08
Kupferoxyd . . . . .	0,25	0,13	0,30
Kohlensaurer Kalkerde . . . . .	2,43	1,22	0,53
Kohle und Verlust . . . . .	1,35	0,92	—
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Diese Bestandtheile lassen sich nicht in irgend einem wahrscheinlichen einfachen Verhältnisse zusammenpaaren, und weisen dadurch aus, daß der Thonschiefer ein Gemenge von mehreren Mineralien ist, von denen einige durch Salzsäure zersetzt werden, andere aber nicht.

Jade, Euphotid.

Boulanger \*) hat den Euphotid (Jade, Saisurit, verde di corsica) von Mont Genève und aus dem Orezzo-Thale (auf Corsica) analysirt, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

	M. G.	O.
Kieselerde	44,6	43,6
Thonerde	30,4	32,0
Kalkerde	15,5	21,0
Talkerde	2,5	2,4
Natron	7,5	—
Kali	—	1,6
	<u>100,0</u>	<u>100,6</u>

Entsprechend der Formel  $\left. \begin{matrix} C \\ Mg \\ N \\ K \end{matrix} \right\} S + 2AS.$

In dem Euphotid vom Strande von Fiumalta auf Corsica fand er ein lockeres, leicht schmelzendes Fossil, von 3,3 specifischen Gewichts, welches vor dem Löthrohr mit Aufblähen schmilzt, und

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 481.

durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt ist. Es bestand aus:

Kiesel Erde . . . . .	35,3
Thonerde . . . . .	25,3
Kalk Erde . . . . .	33,0
Talkerde . . . . .	6,5

nach Bou langer, der Formel  $\left. \begin{matrix} C^2 \\ Mg^2 \end{matrix} \right\} S + 2AS$  entsprechend, welche Formel aber wohl  $= 2 \left. \begin{matrix} C \\ Mg \end{matrix} \right\} S + A^2S$  sein muß.

In dem Euphotid von Fiumalto fand er ein dem Diallag ähnliches Fossil, zusammengesetzt aus:

Kiesel Erde . . . . .	40,8
Thonerde . . . . .	12,6
Kalk Erde . . . . .	23,0
Talkerde . . . . .	11,2
Eisenoxydul . . . . .	3,2
Manganoxydul . . . . .	1,4
Chromoxyd . . . . .	2,0
Wasser . . . . .	5,2

Hierfür gibt er die Formel  $= 2 \left. \begin{matrix} C \\ Mg \\ mn \\ cr \end{matrix} \right\} S + AS^2 + xAq.$

Aber auch diese Formel ist theoretisch nicht richtig; sie muß, wenn  $C$  die Basen bedeutet, im ersten Gliede  $= C^2S^2 + AS$  sein. Das Chromoxyd kann außerdem wohl die Thonerde repräsentiren, aber nicht die Kalkerde.

Hefs \*) hat den in dem St. Petersburger Cabi-

*Meteor-*

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 500.



*steine.*  
Pallas'sche  
Eisenmasse.

Ursprung  
derselben.

net verwahrt und unter dem Namen Pallas'sche Eisenmasse bekannten Meteorstein wiegen lassen. Ungeachtet aller der davon abgeschlagenen und in andere Cabinette übergegangenen Stücke, wog er noch 31 Pud und 20 Pfund, oder 1270 russische Pfund.

F. G. Fischer \*) hat den Ursprung der Meteorsteine aus einer Erzeugung in der Luft herzuleiten gesucht. Er glaubt, daß in den heißen Zonen der Erde eine Ausdünstung statt finde, und Wasserstoffgas und andere flüchtige Substanzen in Gasform unaufhörlich aufsteigen. Das Wasserstoffgas ist das gasförmige Lösungsmittel, welches die Substanzen zur Bildung der Meteorsteine mit sich führt, und ein Blitz vereinigt sie in den höheren Regionen der Luft zu einer Masse. Wenn man für seine Hypothesen Thatsachen zur Basis legt, die factisch nicht allein nicht bewiesen werden können, sondern welche sich, mit dem Maasse unserer bisher erworbenen Kenntnisse geprüft, sogar als unwahrscheinlich erweisen, so gibt es in der Natur gewiß nichts, was nicht erklärt werden könnte. Inzwischen hat diese Erklärung Beifall gefunden. (Vergl. Hoff, in Poggend. Annalen, XXXVI. 184.)

Mineralien  
organischen  
Ursprungs.  
Anthracit.

Lampadius \*\*) hat verschiedene, in Sachsen vorkommende Arten von Anthracit analysirt und darin gefunden:

Wasser	8,117
Gyps mit Spuren von Chlorcalcium	1,040
Schwefel	0,914

\*) Abhandlungen der Acad. der Wissensch. zu Berlin, für's Jahr 1833.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 393.

Stickstoff . . . . .	1,375
Kohle . . . . .	80,564
Asche (Thon, Kieselerde, Eisenoxyd) . . . . .	6,965
Verlust . . . . .	1,025

Sie enthielten keine im kaustischen Kali auflösliche organische Substanz. 100 Gran gaben bei der trocknen Destillation 9,66 Cub. Zoll Gas, welches aus 1,2 Cub. Zoll Kohlensäuregas, 4,0 Cub. Zoll Kohlenoxydgas, 3,95 Cub. Zoll Kohlenwasserstoffgas und 0,51 Stickgas bestanden. Ein Theil des Stickstoffs wurde bei der trocknen Destillation als kohlensaures Ammoniak erhalten.

Berthier \*) hat die Steinkohlen, besonders Steinkohle. in Rücksicht ihrer Anwendbarkeit als Brennmaterial, einer Untersuchung unterworfen, wobei er bestimmt hat, wie viel Kohle bei der trocknen Destillation zurückbleibt, und wie viel dabei auf Kosten des Sauerstoffs und Wasserstoffs der Steinkohle davon weggeht u. s. w. Da diese Untersuchung ganz und gar ein technisches Interesse hat, so muß ich mich begnügen, darauf hingewiesen zu haben.

v. Kobell \*\*) hat gefunden, daß das Petro- Petroleum. leum von Tegernsee viel Paraffin aufgelöst enthält, welches, gehörig gereinigt, in allen Verhältnissen mit dem übereinstimmt, das bei der trocknen Destillation des Holzes gebildet wird. Dagegen fand er gar keine oder nur eine Spur Eupion darin. Dieser Umstand scheint für die bisher gehegte Vermuthung zu sprechen, daß das Petroleum das Product einer Art von trocknem Destillations-Process sei, wodurch die vegetabilischen Massen, welche

\*) Annales de Ch. et de Ph., LIX, 222.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, V, 213.

zur Bildung der Steinkohlen Veranlassung gegeben haben, in den Zustand übergangen, worin wir sie jetzt antreffen. In der Pflanzenchemie werden wir hierauf zurückkommen.

Analyse des Wassers vom mittelländischen Meere. **Laurens** \*) hat das Wasser des mittelländischen Meeres analysirt. Seine Analyse stimmt sehr nahe mit der von **Vogel**, deren Resultate ich zur Vergleichung beifügen will, überein, 100 Theile Wasser gaben:

	L.	V.
Chlornatrium	2,722	2,510
Chlormagnesium	0,614	0,525
Schwefelsäure Talkerde	0,702	0,625
Kohlensäure Talkerde	0,019	0,015
Kohlensäure Kalkerde	0,001	
Schwefelsäure Kalkerde	0,015	0,015
Kali	0,001	—
	<u>4,074</u>	<u>3,690</u>

Außerdem Kohlensäure, Spuren von Extractivstoff, Jod und Brom.

Jod und Kali  
in dem Carls-  
bader Was-  
ser.

**Pleischl** \*\*) führt an, in dem Carlsbader Wasser Kali gefunden zu haben; auch habe der Apotheker **Nentwich** daselbst Spuren von Jod darin gefunden, was **Pleischl** durch eigne Versuche bestätigt fand. Die Mengen beider sind gering. Ich suchte sie bei der Analyse dieses Wassers vergebens darin.

Wasser des

**H. Rose** \*\*\*) hat das Wasser des Caspischen

\*) Journ. de Pharmacie, XXI. 93.

\*\*) Baumgartner's Zeitschrift, IV. 91. Der Herausgeber fügt in einer Note hinzu, daß **Pleischl** nach späteren Mittheilungen sowohl Jod als Brom wirklich abgeschieden habe.

\*\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 189.

Meerts analysirt, von dem nördlichen Ende des-  
selben, 75 Werst von den 4 Inseln, welche die  
Wolga bei ihrem Ausflusse bildet, unter  $45^{\circ}39'$   
nördl. Breite. Das Meer war da  $3\frac{1}{2}$  Lachter tief.  
Dieses Wasser war so wenig salzig, daß es ge-  
trunken werden konnte. Das spec. Gew. dessel-  
ben bei  $+12^{\circ}5'$  fand er  $=1,0013$ , und seine Zu-  
sammensetzung:

Caspischen  
Meeres.

Wasser . . . . .	99,8346
Chlornatrium . . . . .	0,0754
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,0036
Schwefelsaure Talkerde . . . . .	0,0406
Zweifach-kohlensaure Talkerde . . . . .	0,0018
Zweifach-kohlensaure Kalkerde . . . . .	0,0440
	<hr/> 100,0000

Inzwischen soll dieses Wasser nach dem süd-  
lichen Ende hin salzhaltiger sein, und es ist wahr-  
scheinlich, daß die Vermischung mit dem Wasser  
der Wolga den nördlichen Theil weniger salzhal-  
tig macht.

H. Rose hat ferner das Wasser aus dem El-  
ton-See, einem der Salzseen in der Nähe des Cas-  
pischen Meeres, analysirt. Das Wasser aus die-  
sem See, welcher ungefähr 17 Werst lang und 13  
Werst breit ist, zeichnet sich durch seinen unge-  
wöhnlich großen Salzgehalt aus. Er liefert näm-  
lich  $\frac{2}{3}$  von dem Kochsalz, welches in Rußland ver-  
braucht wird. Das spec. Gew. des Wassers ist  
 $=1,27288$ , und es enthält  $29\frac{1}{3}$  Procent fester Be-  
standtheile, oder:

Wasser, mit unbedeutenden Spuren von organischen Substanzen . . . . .	70,87
Chlorkalium . . . . .	0,23

Chlornatrium	3,89
Chlormagnesium	19,75
Schwefelsaure Talkerde	5,82
	100,00

Die Summe der Procenten ist 100,00. Die Procenten der einzelnen Bestandtheile sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Chlornatrium	3,89
Chlormagnesium	19,75
Schwefelsaure Talkerde	5,82
Wasser	70,54
Summe	100,00

Die Analyse zeigt, dass die Verbindung aus 3,89 Theilen Chlornatrium, 19,75 Theilen Chlormagnesium und 5,82 Theilen Schwefelsaure Talkerde besteht. Die Summe der Procenten ist 100,00.

Die Analyse zeigt, dass die Verbindung aus 3,89 Theilen Chlornatrium, 19,75 Theilen Chlormagnesium und 5,82 Theilen Schwefelsaure Talkerde besteht. Die Summe der Procenten ist 100,00.

Die Analyse zeigt, dass die Verbindung aus 3,89 Theilen Chlornatrium, 19,75 Theilen Chlormagnesium und 5,82 Theilen Schwefelsaure Talkerde besteht. Die Summe der Procenten ist 100,00.

## *Pflanzenchemie.*

Fr. Marcet \*) hat über die Wirkung, welche *Pflanzen-physiologie.*  
frische, wachsende Schwämme auf die sie umgebende Luft ausüben, eine Untersuchung angestellt, zur Ver- *Wirkung der Schwämme auf die Luft.*  
gleichung mit der Wirkung grüner vegetirender Pflanzentheile; dabei ergab es sich: 1) daß jene nicht, wie diese, beim Einfluß des Lichts Sauerstoffgas freimachen, sondern dieses Gas in großer Menge in Kohlensäure verwandeln, und zwar auf Kosten des Kohlenstoffs ihrer Bestandtheile, und außerdem aus ihrer eignen Masse Kohlensäuregas entwickeln; 2) daß dieses sowohl bei Tage, wie bei Nacht statt findet; 3) daß sie in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas einen Theil davon in Kohlensäuregas verwandeln, einen anderen Theil gänzlich absorbiren und eine Portion Stickgas entwickeln; 4) daß sie eine Atmosphäre von Stickgas wenig verändern; etwas wenig verschwindet davon, während sich das übrige Stickgas mit Kohlensäuregas untermischt.

Struve \*\*) hat den Kieselerdegehalt in einigen Pflanzen der Gattungen Equisetum, Spongia und Calamus untersucht, und gefunden, daß die Kieselerde nicht als Silicate, sondern frei von unorganischen Basen in den Pflanzen enthalten ist, obgleich die Asche durch die Basen, welche die Salze von *Kieselerdegehalt in Pflanzen.*

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 133.

\*\*) A. n. O. pag. 450.

Pflanzensäuren hinterlassen, Zeichen von Schmelzung darbietet. Er hat ferner gefunden, daß die Kieselerde in den Pflanzen in dem Zustande enthalten ist, in welchem sie sich in Kalilauge auflöst, so daß, wenn man eine Pflanze mit kaustischer Kalilauge behandelt, diese alle Kieselerde aus der Pflanze auszieht. Die an Kieselerde reiche Asche von *Equisetum hiemale* und *Spongia lacustris* behält nach dem Verbrennen die Form der Pflanze, und das Skelett von *Spongia* besteht aus einer Menge, unter einem stark vergrößernden Microscop erkennbarer, durchscheinender Nadeln, welche durch ihre Verwebung eine unzählige Menge von Zellen bilden. *Spongia lacustris* enthält bis zu 40 Proc. Kieselerde. Diese Skelette werden durch Behandlung mit verdünnten Säuren nicht verändert, diese ziehen unter schwachem Brausen nur ein wenig Kali und Kalkerde aus. Wenn Struve daraus schließt, daß die Kieselerde das Skelett der Pflanzen ausmache, so ist dieser Schluss etwas zu sehr allgemein ausgedehnt, da es wohl nicht geläugnet werden kann, daß dieses aus der Holzfaser besteht, wenn es auch möglich wäre, daß diese letztere bei einigen niedrigen Pflanzenformationen durch einen solchen unverbrennlichen, mineralischen Körper ersetzt werden könnte. Das mit Säure behandelte Skelett der vorhin erwähnten Pflanzen fand er auf folgende Weise zusammengesetzt:

	<i>Equisetum hiemale.</i>	<i>Equisetum limosum.</i>	<i>Equisetum arvense.</i>	<i>Spongia lacustris.</i>	<i>Epidermis von Calamus Rotang.</i>
Kieselerde	97,52	94,85	95,48	94,66	99,20
Kalkerde	0,69	1,57	1,64	2,99	0,54
Thonerde	1,70	0,99	2,56	1,77	—
Manganoxyd	—	1,69	—	—	—

Es will jedoch scheinen, als wären in diesen Gesteinsskeletten eingemischte Doppelsilicate von Thonerde und Thonerde enthalten, wovon ein Theil durch die vorhergehende Einwirkung der Säure zersetzt worden ist, zumal da Struve fand, dass auch Thonerde auszog. Dieser Gegenstand verdient gewiss weiter verfolgt zu werden.

Hartig \*) hat zu zeigen gesucht, dass in der Stärkegehalt der Holzfaser. eine Menge abgelagerter Stärke enthalten ist, die auf mechanischem Wege abgeschieden werden könnte, und einige zwanzig Procent vom Gewicht des Holzes ausmache. Ihre Quantität ist zur Sommerzeit, oder während der Zeit zwischen dem Ausblühen und dem Ausbrechen des Laubes, am grössten. Um sie zu erhalten, trocknet man frische Sägen, so wie sie in gewöhnlichen Sägemühlen entstehen, und lässt sie in einer Mühle zu Mehl mahlen. Aus diesem Mehl kann die Stärke auf die gewöhnliche Weise mit Wasser abgeseiht werden, welches nach 5 — 10 Minuten das Holzpulver absetzt und, davon getrennt, die Stärke fallen lässt. Schweigger-Seidel, welcher eine Probe dieser Stärke untersucht hat, fand, dass sie sich beim Kochen zwar nicht in einen solchen Kleister, wie die Waizenstärke, verwandelt, sondern ein Gemenge von einer schleimigen Flüssigkeit und aufgequollenen Stärkekügelchen bildet. Von Jod aber wird sie prächtig dunkelblau gefärbt. Die Lösung hat zugleich einen etwas zuwiderstehenden Geschmack. Diese Stärkekörner, unter dem Microscop sphärisch erscheinend, besitzen eine graulichweisse Farbe. Welcher öcono-

\*) Ann. für pract. Chemie, V. 219.



mische Vorthail aus dieser Entdeckung gezogen werden kann, ist noch nicht entschieden.

*Pflanzensäuren.*  
Spec. Gew.  
der Essig-  
säure von  
verschiede-  
nem Wasser-  
gehalte.

Van der Toorn \*) hat folgende Tabelle über das bei  $+15^{\circ}$  bestimmte spec. Gewicht der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalte ausgearbeitet:

Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.
1	1,0019	23	1,0389	45	1,0649	67	1,0766
2	1,0037	24	1,0404	46	1,0658	68	1,0766
3	1,0055	25	1,0419	47	1,0667	69	1,0766
4	1,0072	26	1,0433	48	1,0675	70	1,0765
5	1,0089	27	1,0447	49	1,0683	71	1,0763
6	1,0107	28	1,0460	50	1,0691	72	1,0759
7	1,0124	29	1,0472	51	1,0698	73	1,0759
8	1,0141	30	1,0485	52	1,0705	74	1,0754
9	1,0159	31	1,0498	53	1,0717	75	1,0748
10	1,0177	32	1,0510	54	1,0723	76	1,0741
11	1,0194	33	1,0522	55	1,0723	77	1,0732
12	1,0211	34	1,0539	56	1,0729	78	1,0722
13	1,0228	35	1,0546	57	1,0735	79	1,0710
14	1,0245	36	1,0558	58	1,0740	80	1,0696
15	1,0261	37	1,0569	59	1,0745	81	1,0681
16	1,0277	38	1,0580	60	1,0749	82	1,0664
17	1,0293	39	1,0591	61	1,0753	83	1,0646
18	1,0310	40	1,0601	62	1,0756	84	1,0603
19	1,0326	41	1,0611	63	1,0759	85	1,0574
20	1,0342	42	1,0621	64	1,0762	85. 11.	1,0570
21	1,0358	43	1,0631	65	1,0764		
22	1,0375	44	1,0640	66	1,0765		

Hierbei verdient bemerkt zu werden, dass die Säure bei einem Säuregehalte von 85,1 Proc. bei-

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 171.

nahe dasselbe spec. Gewicht besitzt, wie bei einem Säuregehalt von nur 37 Procent.

Weniseles \*) hat Versuche über die Brenzweinsäure mitgetheilt, die in verschiedener Hinsicht von denen von Gruner (Jahresb. 1834, p. 226.) abweichen. Er fand, daß man aus der Weinsäure nicht immer, oder sogar selten, diese Säure erhält, was auch mit meiner Erfahrung übereinstimmt; daß man sie aber stets und sicher durch so lange fortgesetzte Destillation des sauren weinsauren Kali's erhalte, als noch eine mit Oel begleitete Flüssigkeit übergeht. Beide sind gelb gefärbt. Die Flüssigkeit wird dann durch befeuchtetes Papier von dem Oel abfiltrirt, und hierauf im Wasserbade so weit abgedunstet, bis sich auf der Oberfläche kleine Krystallgruppen zeigen, worauf man sie freiwillig verdunsten läßt. Die Säure schießt nun nach einiger Zeit in Körnern an; wenn diese sich nicht mehr vermehren, gießt man die Mutterlauge ab, vermischt sie mit ein wenig rauchender Salpetersäure und erhitzt sie. Hierdurch wird das in derselben aufgelöste Brenzöl zerstört. Zur Befreiung von der freien Salpetersäure muß sie bis zur Trockne im Wasserbade verdunstet werden. Die erhaltene Säure wird durch wiederholte Auflösung und Umkrystallisation gereinigt; man erhält sie dann in Gestalt einer krystallinischen Masse. In gut ausgebildeten Krystallen erhält man sie, wenn sie wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung bis zum Salzhäutchen verdunstet und langsam erkalten gelassen wird. Sie bildet schiefe, rhombische Prismen mit abgestumpften Kanten. Bei vorsichtiger Erhitzung kann sie ohne Zersetzung sublimirt werden; sie schmilzt zwischen

Brenzweinsäure.

\*) Annal. der Pharm. XV. 147.

+107° und 110°, und beginnt zwischen +140° und +150° zu kochen und sich zu verflüchtigen. Diese Angaben weichen von denen von Gruner wesentlich ab, stimmen aber besser mit denen von Pelouze (Jahresb. 1836) überein. Weniselos fand nicht, daß diese Säure im reinen Zustande bei ihrer Sublimation Neigung habe, sich gelb zu färben und zerstört zu werden, weder frei noch gebunden. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt erhielt Weniselos saure, krystallisirende Salze, wann diese neutralen Salze mit eben so viel Säure, als sie vorher enthielten, vermischt, dann aufgelöst und zur Krystallisation verdunstet wurden. Das Kali- und Ammoniaksalz gab beim freiwilligen Verdunsten wohl ausgebildete Krystalle. Ein Gemische des sauren Kalisalzes gibt mit salpetersaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, nach einiger Zeit findet man aber die innere Seite des Glases mit nadelförmigen Krystallen von brenzweinsaurem Bleioxyd überzogen.

Isomerische  
Modification  
der Schleim-  
säure.

Malaguti \*) hat eine isomerische Modification der Schleimsäure beschrieben, die erhalten wird, wenn man eine gesättigte Lösung der Schleimsäure in kochendem Wasser bis zur Trockne verdunstet und in Alkohol wieder auflöst, welche Lösung dann beim freiwilligen Verdunsten Krystalle absetzt, die rechtwinklge Tafeln und Blätter sind, welche die neue Modification ausmachen, die Malaguti Acide paramucique nennt. Diese Säure zeichnet sich aus: 1) durch ihre Löslichkeit in Alkohol, worin die gewöhnliche unlöslich ist; 2) durch größere Löslichkeit im Wasser: 100 Theile kochenden Wassers lösen 5,8 Theile von der neuen Säure auf,

---

\*) Annal. der Pharm. XV. 179.

aber nur 1,5 Theile von der gewöhnlichen. Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur löst 1,359 Theile von der neuen Säure auf. Die Zusammensetzung derselben ist ganz gleich mit der der Schleimsäure. Ihre Salze sind leichtlöslicher, als die der gewöhnlichen Säure. Aber diese Modification geht in die gewöhnliche Schleimsäure wieder zurück, wenn man sie in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöst, und die Auflösung abkühlen läßt. Das, was hieraus anschießt, ist wieder die gewöhnliche Schleimsäure. Dasselbe ist auch der Fall mit ihren Salzen; wenn man deren in der Siedhitze gesättigte Lösungen krystallisiren läßt, so ist das Auskrystallisirte ein gewöhnliches schleimsaures Salz. Hiervon macht jedoch das Ammoniaksalz eine Ausnahme, indem die neue Säure mit dem Ammoniak ein beinahe ganz unlösliches Salz gibt, welches sogleich in quadratischen Blättern niederfällt, die in kochendem Wasser beinahe unlöslich sind, und sich besonders durch ihre Unlöslichkeit der Veränderung, welche mit den löslichen vorgeht, zu entziehen scheinen. Die gewöhnliche Schleimsäure fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul sogleich, und die Lösung klärt sich langsam; die neue Säure bewirkt erst allmählig einen körnig krystallinischen Niederschlag. Die Schleimsäure gibt in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schleimigen Niederschlag, die neue Säure dagegen erst nach einer Weile eine käsige Masse, wie Chlorsilber.

Boussingault \*) hat die Brenzschleimsäure einer Analyse unterworfen, wobei er andere Resultate erhielt, als Houtou-Labillardière, der diese Säure zuerst entdeckte und analysirte. Die

Brenz-  
schleimsäure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 106.

ser fand nämlich  $C^9H^4O^6$ . Boussingault analysirte sowohl die sublimirte Säure, als auch ihr Silbersalz, wodurch er fand, daß die sublimirte Säure ein Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, welches im Silbersalze durch Silberoxyd ersetzt wird.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,8	10	58,7
Wasserstoff	3,1	6	3,1
Sauerstoff	38,1	5	38,2

dieses gibt die Formel  $=C^{10}H^6O^5$  und das Atomgewicht  $=1301,8$ . Diese Analyse ist von Malaguti\*) bestätigt worden, welcher die Brenzschleimsäure, die aus der neuen Modification der Schleimsäure erhalten worden war, aus  $C^{10}H^8O^6 = C^{10}H^6O^5 + H_2$  zusammengesetzt fand. Boussingault bemerkt dabei, daß die wasserhaltige Brenzschleimsäure ganz gleiche Zusammensetzung mit wasserfreier Brenzcitronensäure habe, deren Atom jedoch, nach Dumas's Untersuchung, nur halb so groß ist, nämlich  $=C^5H^4O^3$ .

Catechusäure.

L. Svanberg.\*\*\*) hat die Catechusäure (Büchner's Tanningensäure, Jahresb. 1835, p. 233.) untersucht. Diese Säure wird rein erhalten, wenn man die nach Büchner's Methode dargestellte Säure in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und hierauf die Säure mit warmem Wasser, dessen Temperatur nicht  $+80^\circ$  übersteigt, weil die Lösung sonst gefärbt erhalten wird, auszieht. Die Säure setzt sich dann in weißen glän-

\*) Annal. der Pharm. XV. 183.

\*\*) K. Vet. Acad. Handl. 1836, p. 282.

zenden Blättern ab. Wiewohl dieser Körper das Lackmuspapier röthet, so ist er doch eine so schwache Säure, daß ihre electronegativen Eigenschaften kaum die des Zuckers übersteigen. Sie zersetzt nicht die kohlensauren Salze, sondern kann in kohlensaurem Kali aufgelöst werden, und schießt daraus beim Erkalten wieder an. Sie saugt wasserfreies Ammoniakgas ein, und bildet damit eine flüssige Verbindung, die an der Luft ihren Ammoniakgehalt wieder verliert, wenn sie gelinde erwärmt wird. Der Rückstand ist dann in kaltem Wasser löslich, aus welcher Lösung aber die Säure mit ihren früheren Eigenschaften bald wieder anschießt. Die Salze, welche diese Säure mit Basen bildet, zersetzen sich an der Luft sehr schnell und färben sich dunkel. Ihr Kalksalz ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, und fällt nieder, wenn die Lösung der Säure mit einer Lösung von essigsau-rem Kalk vermischt wird. Kupferoxyd, so wie die Oxyde, welche ihren Sauerstoff loser als dieses gebunden enthalten, bewirken dieselbe Veränderung der Catechusäure, welche sie in Verbindung mit Basen in Berührung mit Luft erfährt. Svanberg verbrannte diese Säure mit Kupferoxyd, und fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,53	15	62,94
Wasserstoff	4,72	12	4,11
Sauerstoff	32,75	6	32,95

Vergleicht man dieses Resultat mit der Analyse des Bleisalzes, dessen Analyse jedoch in Rücksicht auf seine Veränderung beim Waschen und Trocknen sehr schwierig ist, so findet man, daß diese Säure ein Atom chemisch gebundenes Wasser ent-

hält, und dafs ihre Zusammensetzung durch die Formel  $C^{12}H^8O^4 + H$  ausgedrückt werden kann. Ihr Atom wiegt dann 1708,96. Die Analyse des Bleisalzes gab nur 1684,0.

#### Japonsäure.

Die mit Kali verbundene und der Luft ausgesetzte Catechusäure absorbiert Sauerstoff und färbt sich rosenroth, dunkelroth, braun und am Ende schwarz. Dabei bleibt eine Verbindung des Kalis mit Kohlensäure und mit einem schwerlöslichen schwarzen Körper zurück, den Svanberg Japonsäure (von Terra japonica, einem pharmaceutischen Namen für das Catechu) genannt hat. Sie wird durch Säuren in schwarzen Flocken ausgefällt, die nach dem Waschen und Trocknen eine schwarze Masse bilden, welche weder von Wasser noch Alkohol aufgelöst wird, aber Lackmuspapier röthet. Sowohl die freie Säure, als auch ihr Silbersalz wurde mit Kupferoxyd verbrannt, wonach sie zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	66,85	12	67,03
Wasserstoff	3,71	8	3,65
Sauerstoff	29,44	4	29,32

Ihr Atomgewicht ist  $= 1367,168$ . Die freie Säure ist  $= C^{12}H^8O^4 + H$ . Mit Alkalien gibt sie lösliche, schwarze, neutrale Salze, welche zu pechähnlichen Massen eintrocknen.

#### Rubinsäure.

Ueberläßt man die Catechusäure der Einwirkung der Luft in Berührung mit kohlensaurem Kali, so erhält man daraus ein anderes saures Product, welches Svanberg Rubinsäure genannt hat. Man löst die Catechusäure in kohlensaurem Kali auf, und läßt die Lösung an der Luft allmählig eintrocknen. Dabei färbt sich die Lösung roth,

und hinterläßt am Ende eine harte, nicht krystallinische Masse. Diese zerreibt man zu Pulver, übergießt es mit vielem Wasser, und schüttelt es lange damit, weil es nur langsam aufgelöst wird. Die Lösung wird filtrirt, bis zur Sättigung mit Essigsäure vermischt, wobei leicht ein wenig Rubin-säure gefällt wird, filtrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch rubinsaures Kali ausgefällt wird. Durch doppelte Zersetzung dieses Salzes kann man andere rubinsäure Salze hervorbringen. Die Lösungen ihrer Salze sind roth. Ihre Salze mit Erden und Metalloxyden sind nicht ganz unlöslich im Wasser. Bei Luftzutritt werden sie in der Wärme in japonsäure Salze verwandelt. Die gefällte Rubinsäure selbst verwandelt sich beim Trocknen in Japon-säure. Durch die Analyse des rubinsauren Silberoxyds fand er diese Säure zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,12	18	58,53
Wasserstoff	3,42	12	3,19
Sauerstoff	37,46	9	38,28

Ihre Sättigungscapacität ist  $=4,18$ , und ihr Atomgewicht  $=2850,75$ . — Ein anderes Product wird erhalten, wenn die Lösung der Säure im Wasser der langsamen Eintrocknung überlassen wird; und noch andere Producte entstehen durch Behandlung der Säure mit Salzsäure und Königswasser.

Pfaff \*) fand, daß die mit kaustischem Ammoniak gesättigte und damit eingetrocknete Catechu-säure eine krystallinische, rothbraune, aus Nadeln bestehende Masse hinterläßt, welche kein Ammoniak mehr enthält. Dieser rothe Körper verändert sich nicht mehr in der Luft, löst sich wenig in Al-

---

\*) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 20. p. 381.



kohol, in Wasser aber mit blutrother permanenter Farbe; er besitzt einen zusammenziehenden Geschmack, fällt Eisenoxydsalze mit brauner Farbe, trübt aber nicht die Leimsolution, schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verglimmt ohne sichtbaren Rauch und ohne Rückstand. Svanberg erhielt den rothen Körper, als er die Lösung der Säure mehrere Wochen lang dem Einfluß der Luft überließ, wobei sie zu einer rothen, gesprungenen und im Wasser leicht löslichen Masse eintrocknete.

Acide hyponitro-méconique.

Unter dem Namen Acide hyponitro-méconique hat Couërbe eine Säure beschrieben, welche durch Behandlung des Meconins mit Salpetersäure erhalten wurde, und von welcher er eine Analyse mitgetheilt hat (Jahresbericht 1833). Diese Analyse hat er nun mit verändertem Resultat wiederholt \*). Diesmal hat er sie zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . . . .	50,326
Wasserstoff . . . . .	3,940
Stickstoff . . . . .	6,359
Sauerstoff . . . . .	39,375

woraus er die Formel  $C^{20}H^{18}O^8 + NO^4$  berechnet, indem er sie als eine Verbindung von einem Doppelatom des vielleicht zwischen der salpetrigen Säure und Salpetersäure fallenden Oxydationsgrades des Stickstoffs mit einem organischen Oxyde,  $= C^{20}H^{18}O^8$ , betrachtet. Er gibt an, daß aus der Analyse des Bleisalzes folge, daß der Sauerstoff der Säure zwölf Mal so viel betrage, als der der Säure, ohne jedoch die Details dieser Analyse anzugeben. Wenn diese Säure, wie es wahrscheinlich ist, ein fertig gebildetes Oxyd des Stickstoffs

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 141.

enthält, so ist doch kein Grund vorhanden, um zu entscheiden, welches es sei; und es kann eben sowohl die salpetrige Säure oder die Salpetersäure, wie jene Zwischenstufe sein.

Fremy \*) hat gefunden, daß der schäumende Pflanzenkörper (Saponin), welcher sowohl in der Rofskastanie, als in dem Genus Saponaria, dessen von Sapo abgeleiteten Namen er veranlafte, vorkommt, die Eigenschaft besitzt, sowohl durch die Einwirkung von Säuren, als auch besonders von kaustischen Alkalien, in eine Säure verwandelt zu werden, die er *Acide esculique* nennt, indem er sie zuerst aus dem Saponin der Rofskastanie auszog, welche aber wohl richtiger Saponinsäure heißen dürfte, nach der Substanz, woraus sie bereitet wird, und welche auch in anderen Pflanzen enthalten ist. Aus der Rofskastanie erhält man sie auf folgende Weise: Die Rofskastanien werden getrocknet, pulverisirt, mit kaltem Alkohol ausgezogen, welcher beim Verdunsten einen gelben Rückstand hinterläßt, der Saponin ist, verunreinigt mit ein wenig Fett, welches mit Aether ausgezogen werden kann. Dieses Saponin wird dann in kaustischem Kali bis zur Sättigung aufgelöst, verdunstet und mit Alkohol behandelt, welcher die neue Säure in Verbindung mit Kali auflöst, und eine gelbe Verbindung des Kali's mit einem Farbstoff zurückläßt. Der Alkohol wird dann weggedunstet, das Salz in Wasser gelöst, und diese Lösung mit einer Säure vermischt, welche die Saponinsäure als ein weißes Pulver abscheidet, das in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser wenig löslich, in Alkohol, aber nicht in Aether, auflöslich ist. Sie schmilzt nicht

Saponin-  
säure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 101.

eher, als bis ihre Zersetzung anfängt. Bei der trocknen Destillation gibt sie nichts Krystallinisches, und besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,260	52	57,20
Wasserstoff	8,352	92	8,26
Sauerstoff	34,388	24	34,54

Ihr Atomgewicht ist = 6944. Sie ist eine so schwache Säure, daß sie durch Kohlensäure gefällt wird, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Ihre Salze sind schwerlöslich in Wasser, welches davon gallertartig wird. Durch Auflösen in Alkohol von 66 Proc. kann man sie aber krystallisirt erhalten. Im wasserfreien Alkohol sind sie unlöslich. Durch Salpetersäure wird die Saponinsäure in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

*Pflanzen-  
basen.  
Darstellungsmethode.*

Henry \*) hat eine ausführlichere Anwendung der im letzten Jahresbericht angeführten Abscheidungsmethode von Pflanzenbasen zu geben versucht. Er hat das Verhalten der Eichengerbsäure zu den Pflanzenbasen näher studirt, und gefunden, daß Chinin, Cinchonin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Emetin, Veratrin, Delphinin, Atropin und Aconitin aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Eichengerbsäure so vollständig ausgefällt werden können, daß darauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode derselben gegründet werden kann. Man zieht die Pflanzensubstanz mit Wasser, dem man Schwefelsäure zugemischt hat, aus, neutralisirt die Flüssigkeit möglichst genau mit kaustischem Alkali, oder besser mit Ammoniak, und fällt daraus die Basen mit einer frischen Galläpfelinfusion. Der Nie-

---

\*) Journ. de Pharm. XXI. 213.

derschlag wird mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen und gelinde gepresst, so daß er eine feuchte Masse bildet. Diese vermischt man genau mit Kalkhydrat im Ueberschuß, und trocknet das Gemisch im Wasserbade aus, worauf man daraus mit Alkohol die Base auskocht, welcher sie dann beim Verdunsten auf diese einfache Weise rein zurückläßt.

Die Niederschläge mit Eichengerbsäure von diesen verschiedenen Basen sind sich einander in Betreff ihres Ansehns und ihres Verhaltens so ähnlich, daß sie dadurch nicht unterschieden werden können. Sie bestehen aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Gerbsäure, nebst chemisch gebundenem Wasser. Sie lösen sich wenig oder nicht in kaltem Wasser, werden aber von heißem Wasser im merklichen Grade aufgelöst; die Lösungen schmecken mehr zusammenziehend als bitter, und trüben sich beim Erkalten, während sich auf ihrer Oberfläche eine harzähnliche Substanz ansammelt. Nach dem Trocknen bilden sie ein weißes Pulver, welches bei gelinder Hitze zu einer harzähnlichen, braunen, biegsamen und perlmutterglänzenden Masse geschmolzen werden kann, welche nach dem Erkalten spröde und leicht pulverisirbar ist. Mit Alkohol geben sie Lösungen, die das Lackmus stark röthen, aber beim Verdunsten nichts Krystallisirtes liefern. Auch lösen sie sich in einigen verdünnten Säuren. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verwandeln sich in gallussaure Salze. Durch Alkalien, Erden und Metalloxyde werden sie zersetzt, indem sich diese mit der Gerbsäure verbinden und die Base in Freiheit setzen. Ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ist so groß, daß man sich der Gerbsäure auch in medicolegalen Fällen zur Ausfällung der Pflanzenbasen bedienen kann, worauf man den Niederschlag durch

ein Metalloxyd zersetzt, und ihn mit Alkohol oder Aether behandelt, worin sich Leim und andere Thierstoffe, die durch die Gerbsäure gleichzeitig ausgefällt worden sein können, nicht lösen. Nach dem Verdunsten des Alkohols oder Aethers hinterbleibt dann immer die Pflanzenbase, wenn eine derselben vorhanden war.

Stratingh \*) empfiehlt die Anwendung des Terpentins, statt Alkohols, zum Ausziehen der Pflanzenbasen auf folgende Art: Man erhitzt das Gemische, worin die freie Base enthalten ist, mit reinem Terpentins, worin sich die Basen, Chinin und Cinchonin z. B. bis zu  $\frac{1}{10}$  vom Gewicht des Oels, auflösen, und, wenn neues Oel daraus nichts mehr auflöst, vermischt man es mit Wasser und Schwefelsäure, schüttelt es einige Male damit stark durch; das saure Wasser zieht die Basen aus und läßt das Oel zurück, welches dann gleich zu neuen Operationen anwendbar ist.

Reagens auf  
Morphin.

Meeson \*\*) hat folgendes Reagens für Morphin in einer Auflösung bei medicolegalen Untersuchungen angegeben: Die Flüssigkeit wird mit starkem Chlorwasser und hierauf mit kaustischem Ammoniak vermischt. Hierbei entsteht eine braune Farbe, die auf neuen Zusatz von Chlorwasser wieder verschwindet. Es ist jedoch erforderlich, daß sowohl das Chlorwasser wie das Ammoniak concentrirt seien. Er gibt an, daß keine andere Pflanzenbase diese Färbung hervorbringe. Die Chinabasen bewirken unter diesen Umständen eine grüne Färbung, die auf Zusatz einer Säure roth wird.

Das

\*) Archiv der Pharmacie, II. 274.

\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 158.

Das Codein ist von Couërbe \*) einer neuen Analyse unterworfen, und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Codein.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,846	32	72,666
Wasserstoff	5,231	2	5,259
Stickstoff	7,148	39	7,225
Sauerstoff	14,775	5	14,856

Couërbe gibt an, daß die Eigenschaft des Codeins, schon in kochendem Wasser zu schmelzen, während es für sich erst bei  $+150^{\circ}$  schmilzt, darin seinen Grund habe, daß das Codein im Wasser bei  $+100^{\circ}$  sein chemisch gebundenes Wasser verliere und dann schmelzbar sei.

Pelletier \*\*) hat das Opium des in Frankreich bei Eyres, im Dep. des Landes, gewachsenen Mohns analysirt, und gefunden, daß darin mehr Morphin enthalten war, als in dem von Smirna, dagegen aber keine Spur von Narcotin.

Narcotin ist nicht in dem Opium des Mohns in Frankreich gewachsenen Mohns enthalten.

Die im Jahresb. 1835, p. 251., erwähnte, von Pelletier im Opium entdeckte neue Salzbasis, das Paramorphin, ist von Couërbe \*\*\*) und auch von Pelletier †) näher untersucht worden. Diese Salzbasis wird auf die Weise erhalten, daß man eine Infusion von Opium mit Kalkerdehydrat behandelt, womit dieselbe aufgeköcht wird; hierbei wird sie gefällt, und das Morphin in Verbindung mit dem Kalkhydrat wieder aufgelöst. Der Nieder-

Paramorphin, Thebain.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 157.

\*\*) Journ. de Pharm. XXI. 570.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 153.

†) Journ. de Chim. méd. 2de Serie. I. 449. — Journ. de Pharm. XXI. 566.

schlag wird mit Alkohol behandelt, welcher die neue Salzbase auflöst und die Kalkerde zurückläßt. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man sie dann krystallisirt. Sie bildet farblose, Krystalle, besitzt einen scharfen, hinterher styptischen, beinahe metallischen Geschmack, reagirt stark alkalisch, wird durch Reiben so stark negativ electrisch, daß das im Mörser zerriebene Pulver durch seine eigne Repulsion weggeblasen wird, wenn man etwas davon mit einem Kartenblatt herausnimmt. Sie ist kaum in Wasser löslich, aber nach Pelletier in 10 Theilen kalten und noch weniger kochenden Alkohols und Aethers. Nach Couërbe schmilzt sie bei  $+130^{\circ}$ , erstarrt aber erst wieder bei  $+110^{\circ}$ . Nach Pelletier schmilzt sie erst bei  $+150^{\circ}$ . Durch diesen Umstand, so wie auch durch ihre alkalische Reaction, unterscheidet sie sich vom Narcotin. Mit den Säuren gibt sie, nach Couërbe, krystallisirende Salze. Ihre neutralen Salze krystallisiren nach Pelletier nicht; aus diesen wird sie durch Alkalien gefällt, ohne durch einen Ueberschuß derselben, wenn dieser nicht groß ist, und ihre Lösung concentrirt war, wieder aufgelöst zu werden. Durch Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt ist, wird sie blutroth gefärbt, nicht aber von der Salpetersäure allein; auch wird sie von Eisenoxydsalzen nicht blau gefärbt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Pelletier.	Couërbe.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,310	71,976	25	71,936
Wasserstoff	6,290	6,460	27	6,342
Stickstoff	4,408	6,385	2	6,664
Sauerstoff	17,992	15,279	4	15,058

Ihr Atomgewicht ist  $=2656,466$ . Hiermit stimmt Couërbe's Versuch sehr wohl überein, nach wel-

chem 323 Theile der Base 27 Theile trocknen salzsauren Gases aufnehmen. Die krystallisirte Base enthält 4 Procent Wasser, welches 2 Atome ausmacht und beim Schmelzen fortgeht. Da diese Base nach Couërbe's Analyse mit dem Morphin nicht gleiche Zusammensetzung hat, wie Pelletier, aus seiner Analyse schloß, so hat ihr Couërbe den passenderen Namen Thebain gegeben.

Couërbe \*) fand, daß das Narcotin durch Schwefelsäure und Salpetersäure, jede für sich, keine Farbenveränderung erleidet, daß aber die Auflösung des Narcotins in Schwefelsäure, bei Zumischung von sehr wenig Salpetersäure, nach einer Weile roth wird. Dasselbe geschieht auch, wenn man in die Lösung Stickoxydgas, Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft einleitet. Stickoxydgas bewirkt die Färbung aber nicht. Darauf versuchte er, wie sich die übrigen krystallisirten Substanzen des Opiums zu diesem Reactionsmittel verhalten, und fand Folgendes: -

Reactionen, durch welche sich die im Opium befindlichen krystallisirten Substanzen unterscheiden.

Das Thebain wird augenblicklich geröthet, färbt sich aber immer mehr dunkel, und eine verdünnte Lösung davon bekommt einen Stich in's Gelbe.

Das Narcotin wird zuerst gelb, und diese Farbe erhält sich 7 bis 8 Minuten lang, worauf sie roth wird.

Das Codein bekommt sogleich einen Stich in's Grüne, welcher nach einer Weile in's Violettgrüne übergeht.

Das Morphin bekommt sogleich eine schwarzgrüne Farbe.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 162.



Das Meconin erhält sich lange ungefärbt, nach 24 Stunden aber geht es in's Rosenrothe über.

Das Narcein färbt sich augenblicklich mahagoniroth.

Es ist bemerkenswerth, dass Narcotin und Thebain auf der einen, und Morphin und Codein auf der anderen Seite sich einander ähnlich verhalten.

Reagens für  
Veratrin.

Vasmer \*) hat angegeben, dass Veratrin und seine Salze erkannt werden können, wenn einige Tropfen ihrer Auflösung in einem Platinlöffel mit rauchender Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Enthält die Lösung nur  $\frac{1}{3000}$  Veratrin, so färbt sie sich amethystroth, enthält sie  $\frac{1}{1000}$ , so erhält sie eine weinrothe Farbe, und enthält sie  $\frac{1}{300}$ , so wird sie so roth, wie ein Decoct der Blumenblätter von Papaver Rhoeas. Durch Vermischung mit Wasser verschwindet die Farbe wieder. Gewöhnliche Schwefelsäure bewirkt die Farbenveränderung nicht.

Pitoyin, neue  
Pflanzenbase.

Peretti \*\*) hat in einer, nach Rom unter dem Namen Quina pitoya gekommenen Rinde, die aber nicht dem Genus Cinchona anzugehören scheint, eine neue Pflanzenbase gefunden, die er Pitoyin nennt. In Verbindung mit Schwefelsäure krystallisiert sie in Nadeln, die von einem gemeinschaftlichen Centro divergiren; sie schmeckt wenig bitter, gibt aber bittere Salze, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Sie schmilzt über  $+100^{\circ}$ , liefert ein krystallinisches Sublimat, und fängt an sich zu zersetzen. Die darüber mitgetheilten Untersuchungen sind eben so verwirrt, als unvollständig.

\*) Pharmac. Centralblatt, 1835, p. 636.

\*\*) Journ. de Pharm. XXI. 517.

Guerin-Varry \*) hat über die Wirkung des Diastas auf Stärke eine Untersuchung angestellt, woraus folgt, daß ersteres nicht auf Stärke in fester Gestalt wirkt, und es muß diese dazu nothwendig sich in aufgelöstem Zustande oder in Form von Kleister befinden. Dann aber wird sie durch die Wirkung des Diastas dünnflüssig, auch bei  $-5^{\circ}$  bis  $12^{\circ}$ . Wird die Stärke in fester Form angewandt, so bedarf es der Beihülfe von so viel Wärme, als zur Verwandlung der Stärke in Kleister, oder, um mit Guerin-Varry, der noch immer die Stärke als kleine, mit einer zähen Flüssigkeit gefüllte Blasen betrachtet, zu reden, als zur Zersprengung der Häute erfordert wird. Die günstigsten Umstände für die Zuckerbildung mittelst Diastas sind, nach ihm, wenn 100 Theile Stärke mit 5000 Theilen Wasser und 2 Theilen Diastas eine Stunde lang in einer Temperatur erhalten werden, die zwischen  $+60^{\circ}$  und  $+65^{\circ}$  fällt. Dabei erhielt er 87 bis 90 Theile Zucker. Vollkommen läßt sich die Stärke auf diese Weise nicht in Zucker verwandeln, weil der gebildete Zucker die gänzliche Verwandlung des Gummi's in Zucker verhindert. Scheidet man aber den Zucker ab, so kann das übrig gebliebene Gummi durch neues Diastas in Zucker verwandelt werden. Für die Zuckerbildung hält es Guerin-Varry für sehr vorthellhaft, die Stärke so schnell wie möglich in Zucker zu verwandeln, und, nachdem die Lösung die gehörige Temperatur ( $= +65^{\circ}$ ) erhalten hat, die Lösung des Diastas, welche zu einem gleichen Grade erhitzt sein muß, hinzuzumischen. Bei niedrigen Temperaturen wird aus dem Kleister nur Gummi gebildet, aber nur wenig Zucker; unter  $0^{\circ}$

*Indifferente  
Pflanzen-  
stoffe.  
Stärke.*

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 32.

blofs Gummi. Bei der Zuckerbildung wird weder ein Gas entwickelt, noch etwas absorbirt. Der erhaltene Zucker, welcher in allen seinen Eigenschaften mit Traubenzucker übereinstimmt, kann krystallisirt erhalten werden. Der sogenannte Dextrin-Syrup, welcher in Frankreich fabrikmässig bereitet wird, enthält 42 Proc. Zucker, und bis zu 22 Proc. und darüber Stärkegummi. Er ist also weit weniger reich an Zucker, als er es durch eine sorgfältigere Bereitung sein könnte.

Es glückte nicht, das Gummi arabicum oder den Rohrzucker mittelst Diastas in Traubenzucker zu verwandeln. Auch Hefe und Diastas blieben ohne Wirkung auf einander.

Guerin-Varry machte auch mittelst Schwefelsäure aus Stärke Zucker, und fand, dafs dieser in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Diastas daraus erzeugten übereinstimmte. Er bemerkte die Neigung dieser Zuckerart, Alkohol chemisch gebunden zurückzuhalten, welche auch ich schon früher gefunden habe. Er gibt an, dafs der aus einer Lösung in Alkohol auskrystallisirte und hierauf im luftleeren Raume getrocknete Zucker, selbst nach Auflösung in Wasser und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume zur Krystallisation, noch Alkohol zurückhalte, welcher erst durch wiederholte Auflösung und Krystallisirung daraus abgeschieden werde. Das spec. Gew. dieses Zuckers ist  $= 1,361$  bis  $1,391$ . 100 Theile kalten Wassers lösen davon  $63\frac{1}{4}$  Theil auf; von kochendem Wasser wird er in allen Verhältnissen aufgelöst. Er erweicht bei  $+60^{\circ}$ , beginnt bei  $+65^{\circ}$  Wasser zu verlieren, bei  $+75^{\circ}$  ist er breiförmig, bei  $+90^{\circ}$  bildet er einen Syrup, welcher bei  $+100^{\circ}$  noch ganz dick ist. Nachdem er eine Stunde lang einer Temperatur von

+ 100° ausgesetzt gewesen war, hatte er 9,6 bis 9,8 Proc. Krystallwasser verloren, welche Menge bei längerem Einwirken derselben Temperatur nicht zunahm. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verlor er 9,44 Procent. Dieses Wasser wurde an der Luft langsam wieder aufgenommen. Nach 48 Stunden hatte der Zucker schon 7,91 Proc. wieder aufgenommen, worauf er aber nicht mehr aufzunehmen schien. Durch Bleioxyd wurden 10,4 Proc. Wasser ausgeschieden, wobei aber der Zucker am Ende der Operationen verändert war. — Guerin-Varry hat sowohl den Dextrin-Zucker, als auch den mit Schwefelsäure dargestellten Zucker analysirt, wobei er folgende Resultate erhielt:

	D.	S.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,80	36,88	12	36,80
Wasserstoff	7,20	6,77	28	7,01
Sauerstoff	56,00	56,35	14	56,19

Diese Resultate stimmen, wie man sieht, mit denen von Liebig überein, welche ich im vorigen Jahresberichte anführte.

Brunner \*) hat die Stärke einer neuen Analyse unterworfen. Drei Versuche gaben:

	1.	2.	3.	Mittelzahl.
Kohlenstoff	44,373	44,672	44,242	44,095
Wasserstoff	6,316	6,360	6,756	6,477
Sauerstoff	49,311	48,968	50,002	49,428

Diese Resultate stimmen sehr wohl mit der Zusammensetzungsformel überein, welche ich im Jahresberichte 1835 anführte, nämlich  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , und mit dem Atomgewichte 2042,07.

---

\*) Poggend. Annal. XXXIV. 326.

**Stärkezucker.**

Um zu bestimmen, in wie weit die Zusammensetzung des Stärkezuckers in einem einfachen Verhältnisse zur Stärke stehe, verwandelte derselbe ein bestimmtes Gewicht Stärke in Zucker, und bestimmte dann das Gewicht von diesem. Nach einer Mittelzahl von vier Versuchen, nach welchen 100 Theile Stärke als Maximum 108,30, und als Minimum 106,239 Theile Zucker geben, erhielt er 107,01 Theile Zucker.

Verbindung  
desselben mit  
Chlornatrium.

Bei der Analyse des Stärkezuckers fand er, daß es unmöglich sei, ihn jemals in einem gleichen Grade von Trockenheit zu erhalten, und daß alle Versuche, von verschiedenen Zuckerproben ein gleiches Resultat zu erhalten, mißglückten. Daher bediente er sich zur Analyse der krystallisirten Verbindung, welche der Zucker mit Chlornatrium bildet. Diese Verbindung wird durch Auflösen des Kochsalzes in einer mäßig concentrirten Lösung des Stärkezuckers bis zur völligen Sättigung, und durch freiwilliges Verdunsten erhalten. Anfangs setzt sich bloß Kochsalz daraus ab, hierauf schiessen daraus andere Krystalle an, die sich durch eine andere Form und größere Härte von den Kochsalzkrystallen unterscheiden. Es sind nämlich doppelt sechseitige Pyramiden, die durch Umkrystallisiren von Kochsalz befreit werden können. Sie scheinen kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, sind leicht löslich im Wasser, aber sehr schwer löslich in 96procentigem Alkohol. Bei der Analyse dieses Salzes fand er, als Mittelzahl von fünf Versuchen, 13,552 Proc. Zucker darin. Das Höchste waren 13,786, und das Niedrigste 13,443 Procent. Diese Krystalle wandte er nun zur Analyse an, die er 9 Mal wiederholte, wobei er vom Kohlenstoff als Maximum 40,64, und als Minimum 39,92, und vom

Sauerstoff als Maximum 6,925, und als Minimum 6,709 erhielt. Das Mittel war:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,452	1	40,46
Wasserstoff	6,709	2	6,65
Sauerstoff	52,839	1	52,89

Brunner berechnet, mit Voraussetzung, daß die Salzverbindung ein Atom von jedem Bestandtheil enthält, daraus das Atomgewicht zu 4732,915  $C^{12}H^{24}O^{12}$ , was einen Kochsalzgehalt von 13,443 Proc. gibt. Inzwischen kann bei Versuchen, wie bei der Analyse dieses Salzes, wo der ganze Verlust auf einen Bestandtheil fällt, der Versuch, welcher das Minimum gegeben hat, unmöglich der richtige sein. Es muß, sogar der, welcher das Maximum gegeben hat, einen Verlust enthalten, und da die Analyse durch Verkohlung der Verbindung im Tiegel und durch Auslaugen der Kohle u. s. w. unvollständig ist, so kann  $\frac{1}{4}$  Proc. leicht verloren gegangen sein. Nimmt man aber an, daß alle Kohlenstoff-Atome von einem Stärke-Atom in 1 Atom Zucker übergehen, so erhält man 2267,03 als Atomgewicht, nämlich nach der Formel  $C^{12}H^{24}O^{12}$ . Enthält demnach die Kochsalzverbindung 2 Atome Zucker, so hätte die Analyse, wie aus der Rechnung folgt, 13,93 Proc. Kochsalz geben müssen. In dem Fall nimmt 1 Atom Stärke 2 Atome Wasser auf, und 100 Theile Stärke müssen 110 Theile Zucker geben. Diese Menge erhielt De Saussure, ist aber geringer, wie die, welche Brunner erhielt. Er gibt jedoch die Schwierigkeit zu, bei diesen Versuche dieser Art zu einem recht genauen Resultate zu kommen. Wenn indess die Formel  $C^{12}H^{24}O^{12}$  als die wahrscheinlichere angenommen

wird, so stimmt sie auch mit den Analysen des Traubenzuckers, die wir von Prout, De Sausure und zuletzt von Guerin-Varry haben, überein, welche die Formel  $C^{12}H^{28}O^{14}$ , die offenbar  $= C^{12}H^{24}O^{12} + 2H$  ist, gegeben haben, und die zeigen dürfte, daß der Zucker bei seiner Verbindung mit Kochsalz 2 Atome Wasser verliert, deren unvollständige Abscheidung in der Wärme die Abweichungen, welche Brunner bei seinen Analysen erhielt, herbeiführt.

Brunner hat ferner den Rohrzucker analysirt und ein dem meinigen gleiches Resultat erhalten; eben so hat er auch den Mannazucker analysirt. Die Analyse des letzteren gab als Mittelzahl von vier Versuchen, in welchen der Kohlenstoffgehalt zwischen 39,476 und 40,788, und der Wasserstoffgehalt zwischen 7,1 und 7,96 varirte:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,084	3	40,13
Wasserstoff	7,529	9	7,37
Sauerstoff	52,387	4	52,50

Diese Analyse stimmt ganz mit der von Oppermann, Jahresb. 1833, p. 228., überein, weicht aber etwas von der von Liebig, Jahresb. 1836, ab, jedoch nicht so viel, als daß sie nicht alle drei derselben Formel entsprechen könnten.

Auch den Milchzucker hat Brunner analysirt, und zwar mit demselben Resultat, wie Andere. Dabei verdient bemerkt zu werden, daß seine procentische Zusammensetzung absolut dieselbe ist, wie die des Stärkezuckers nach der eben angeführten Analyse von Brunner.

Einfluß der Malaguti \*) hat den Einfluß verdünnter Säuren

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 407.

ren auf den Rohrzucker untersucht, und gefunden, daß sie ihn alle in Traubenzucker, und diesen bierauf weiter in einen im Wasser beinahe unlöslichen Körper, welchen er Acide ulmique (Humussäure) nennt, und Wasser verwandeln, ohne, daß sich etwas anderes daneben bildet, wenn der Zutritt der Luft dabei verhindert war. Die Säuren werden dabei nicht zersetzt; ihr Einfluß ist ganz und gar katalytisch, und findet bei dem Traubenzucker auch ohne Beihülfe von Wärme statt, wiewohl dann längere Zeit dazu erfordert wird. Im Allgemeinen erfolgt diese Veränderung um so kräftiger, je mehr Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Alle Säuren, selbst die arsenige Säure, bringen diese Wirkung hervor; Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure am stärksten, darauf folgen die Pflanzensäuren; am schwächsten zeigen sich die Säuren des Phosphors und Arseniks. Hat dabei die Luft Zutritt, so wird daraus Sauerstoff absorbirt, und zugleich Ameisensäure gebildet.

Säuren und  
Alkalien auf  
Zucker.

Die braune oder schwarze Substanz, die gewifs unrichtigerweise Acide ulmique oder Humussäure genannt ist, weil diese braunen pulverförmigen Körper von mannigfaltiger Art und Zusammensetzung sind, wird in zwei isomerischen Modificationen erhalten, wovon die eine sauer ist und einen blättrig krystallinischen Niederschlag bildet, und die andere pulverförmig. Die letztere entsteht aus der ersten durch Kochen mit Wasser, und sie können durch Alkali, welches die blättrige, aber nicht die pulverförmige auflöst, getrennt werden. Läßt man die Veränderung des Zuckers bei gewöhnlicher Lufttemperatur vorgehen, so erhält man nur die blättrige; geschieht sie aber bei fortgesetztem Kochen, so erhält man um so mehr von der pulverförmigen,



je länger das Kochen fortgesetzt wird. Die Unlöslichkeit der blättrigen entsteht nicht durch Einwirkung der Säure, sondern durch die des Wassers; denn wird sie abgeschieden und mit Wasser gekocht, so erleidet sie dieselbe Veränderung.

Malaguti gibt folgende leichte Bereitungs-  
methode davon an: 10 Theile Zucker werden mit 30 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure in einem offenen Gefäße gekocht; nach  $\frac{3}{4}$  Stunden fängt ein brauner Schaum an sich zu bilden, welchen man wegnimmt; nach einigen Minuten erscheint er wieder, und man nimmt ihn so oft ab, als er sich von Neuem erzeugt, wobei das verdunstete Wasser ersetzt wird. Dieser Schaum enthält nun die braune Substanz. Er wird dann mit Ammoniak behandelt, welches die Acide ulmique, die den größten Theil davon ausmacht, auflöst, und den nicht sauren Antheil, welchen Malaguti Ulmin nennt, wenngleich er dieses Namens sich nicht fortwährend bedient, zurückläßt. Die Acide ulmique wird dann mit einer Säure ausgefällt und gewaschen.

Durch Analysen der Verbindungen dieser Säure mit Silberoxyd und Kupferoxyd fand er, daß das Atomgewicht derselben nach dem Kupfersalze = 4076,9, und nach dem Silbersalze = 4062,84 bis 4146,7 ist. Zusammengesetzt fand er sie aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,48	30 2	57,611
Wasserstoff	4,76	30 2	4,703
Sauerstoff	37,76	15 1	37,686

Nach der Analyse würde ihr Atomgewicht = 3980,32 sein. Aber hier kömmt ein Umstand vor, auf den Malaguti seine Aufmerksamkeit nicht ge-

richtet zu haben scheint, daß nämlich die freie Säure Wasser enthält, und das Silbersalz wahrscheinlich wasserfrei ist, wodurch die Uebereinstimmung noch geringer wird. So lange die Analyse des Silbersalzes nicht angestellt worden ist, kann diese Frage nicht entschieden werden. Die freie Säure würde der Formel  $C^{32}H^{32}O^{16}$  und dem Atomgewichte 4245,67 entsprechen können, und die gebundene der Formel  $C^{32}H^{30}O^{15}$  und dem Atomgewichte 4133,19, was mit der Analyse des Silbersalzes übereinstimmt, die mit der ersten Quantität angestellt wurde.

Das in dem Alkali unlösliche Ulmin gab bei der Analyse ganz dasselbe procentische Resultat.

Durch Versuche, die mit Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, zeigt er, daß durch die Einwirkung der Säuren nichts anderes als diese Körper hervorgebracht werden; das Uebrige muß also Wasser sein. Nimmt man dann zur leichteren Berechnung das einfachste Atomverhältniß, so erhält man:

6 Atome Acide ulmique	12C + 12H + 6O
5 Atome Wasser	10H + 5O
<hr/>	
1 Atom Zucker	12C + 22H + 11O

Wenn die Luft Zutritt hat, so bildet sich zugleich Ameisensäure, wobei M a l a g u t i, wie es scheint, ebenfalls mit Genauigkeit bestimmt hat, daß sich nichts anderes bildet, als Ameisensäure, Acide ulmique, und deren isomerische Modification, so wie das Sauerstoffgas absorbirt werde, ohne daß sich Wasserstoffgas oder Kohlensäure bilden. Ziehen wir dann den Theil der Umwandlung ab, woran der Sauerstoff keinen Antheil hat, nämlich die Bildung der Acide ulmique, so erhält man:

6 Atome Ameisensäure	12C + 12H + 18O
5 Atome Wasser	10H + 5O
	<hr/> 12C + 22H + 23O
Zwölf Atome Sauerstoff aus der	
Luft davon abgezogen	12O
bleibt 1 Atom Zucker übrig	<hr/> 12C + 22H + 11O

Wird Zucker in kaustischem Kali aufgelöst, und die Lösung beim Zutritt der Luft gekocht, so wird er zerstört, und in der Lösung findet man Ameisensäure und Acide ulmique, die mit Kali verbunden sind.

Malaguti's Versuche sind von Bouchardat \*) bestätigt worden, welcher fand, daß die Bildung der humusartigen Substanz am schnellsten aus Rohrzucker, und langsamer aus Traubenzucker und dem Zucker gebildet werde, welcher aus Rohrzucker durch Schwefelsäure erzeugt und hierauf durch Krystallisation geschieden wird, am langsamsten aber aus Stärkezucker, welche Verschiedenheit, wenn sie anders richtig beobachtet worden ist, er der größeren Festigkeit zuschreibt, welche die Krystallisation der Verbindungsweise der Elemente ertheilt. Er fand, daß die erste Wirkung von Säuren auf den Zucker darin bestehe, daß er des Vermögens zu krystallisiren beraubt wird.  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{10}$  Proc. Schwefelsäure, oder besonders Salpetersäure, womit der in seinem dreifachen Gewichte Wassers aufgelöste Zucker erhitzt wird, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt, verändert den Zucker so, daß er nicht mehr krystallisirt, wiewohl er übrigens noch farblos ist und süß schmeckt. Ob dieser nicht krystallisirende Zucker eine besondere Varietät des Zuckers,

---

\*) Journ. de Pharm. XXI. 627.

wie er es dem Anschein nach wohl sein könnte, sei, ist jedoch in sofern nicht entschieden, als Bouchardat fand, daß ein Gemische von Traubenzucker und Rohrzucker, wenn sie zusammen im Wasser aufgelöst worden waren, nicht eher krystallisirte, als bis darin ein gewisser Ueberschuß von Rohrzucker vorhanden war. Aus einem Gemische von gleichen Theilen beider Zuckerarten erhielt er kaum  $\frac{1}{3}$  des Rohrzuckers krystallisirt. Als er die Auflösung des Zuckers mit  $\frac{1}{4}$ , vom Gewicht des Zuckers, Schwefelsäure behandelte; und sie damit einige Minuten lang kochte, bis die Masse braun wurde, so erhielt er nach Sättigung der Säure mit kohlensaurer Kalkerde einen braunen Syrup, der bittersüß schmeckte, durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnte, und welchen er auch deswegen, wiewohl wahrscheinlich nicht mit Recht, nicht als ein Gemenge, sondern als eine eigne Zuckerart betrachtete, die sich auf dem Uebergange zu der humusartigen Substanz befindet. Der sogenannte braune Syrup (Melasse) ist nach Bouchardat's Versuchen ein Gemenge von Traubenzucker, Rohrzucker und diesen beiden Varietäten des nicht krystallisirbaren Zuckers. — Der Traubenzucker entsteht aus dem Rohrzucker durch bloßes Kochen mit Wasser, wenn dieses lange, z. B. 2 oder 3 Tage und darüber, fortgesetzt wird.

Kalkerde zerstört den Rohrzucker nicht, wie dieses bereits schon bekannt ist, aber sie verändert den Traubenzucker, auch ohne Beihülfe von Wärme, mit der Zeit in eine braune extractartige Masse, wovon auch ein geringer Zusatz dem Traubenzucker und Rohrzucker das Vermögen benimmt, zu krystallisiren. Dieser letztere Umstand scheint mir darzuthun, daß diese nicht krystallisirenden Zucker-

arten nichts anderes sein möchten, als solche Menge.

*Fette Oele,  
Verhalten  
derselben  
zum Schwefel.*

Ueber die Auflösung des Schwefels in fetten Oelen sind von Radig, Harff und Ulex \*) Versuche angestellt worden. Diese Versuche enthalten sehr viele ausführliche Details, in Betreff welcher ich auf ihre Arbeit hinweisen muß. Ich werde hier nur die allgemeinen Schlüsse ihrer Versuche anführen. Nach Radig wird, wenn die Temperatur nicht  $+150^{\circ}$  übersteigt, nur eine Lösung des Schwefels in Oel erhalten; wenn aber die Hitze höher und bis zu  $+260^{\circ}$  steigt, so zersetzt der Schwefel das Oel, es verliert Wasserstoff, welcher in Gestalt von Schwefelwasserstoff weggeht, der aber durch Schwefel ersetzt wird, indem dieser an die Stelle des Wasserstoffs in Verbindung mit den übrigen Bestandtheilen des Oels tritt. Diese Ersetzung kann man nur schwierig dahin bringen, daß sie sich durch die ganze Menge des Oels erstreckt, sondern es bleibt ein Theil des Oels unzersetzt, welcher als Lösungsmittel für die neue Verbindung dient. Dieses ist jedoch von der Menge des zugesetzten Schwefels abhängig. Bei dieser Veränderung wird, nach Radig's Versuchen, nichts anderes entwickelt, als Schwefelwasserstoffgas. Harff fand dagegen außerdem noch Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, wiewohl diese leicht aus einer höheren Temperatur abgeleitet werden können, wobei sie als Destillations-Producte von dem durch die Hitze zersetzten Oele gebildet werden.

Aus 1 Theil Schwefel und 6 Theilen Oel wird die flüssige Verbindung gebildet, welche Schwefel-

hal-

---

\*) Archiv der Pharm. II. 15 — 66.

balsam genannt wird. Von 1 Theil Schwefel auf 2 Theile Oel erhält man eine dunkelbraunrothe, elastische Masse, die wenig an die Finger klebt; aus 6 Theilen Schwefel und 1 Theil Oel entsteht ein hartes und sprödes Product. Die verschiedenen Arten thierischen und vegetabilischen Fettes bringen analoge Schwefelverbindungen hervor, wiewohl etwas verschieden in Betreff der Consistenz und Farbe. Ricinusöl wird von dem Schwefel nicht eher zersetzt, als bis es die Temperatur von  $+330^{\circ}$  erreicht hat, und die Verbindung von 1 Theil Schwefel mit 6 Theilen dieses Oeles hat keine größere Consistenz, als das Oel selbst. Aus Talg und Schwei-  
nefett wird die Verbindung schwarzbraun und salbenartig. Auch die fetten Säuren bilden solche Schwefelverbindungen.

Wird der mit Leinöl bereitete Schwefelbalsam mit Alkohol ausgekocht, so lange dieser noch etwas auszieht, so kann er, nach Harff, den überschüssigen Schwefel und das überschüssige Oel auflösen, so dass man die eigentliche Schwefelverbindung getrennt erhält. Diese hat eine intensivere rothbraune Farbe und größere Consistenz, als ihre Lösung in dem Oele; sie löst sich leicht in Aether und fetten Oelen auf, lässt sich aber nicht yerseifen. Aus diesem Grunde kann sie auch durch kaustisches Kali von unverändertem Oel und überschüssigem Schwefel befreit werden. Diese Schwefelverbindung ist sehr empfindlich gegen den Zutritt der Luft, durch welche sie allmählig in eine elastische Masse verwandelt wird, welche sich nicht mehr in Aether auflöst. Auch ihre Lösung in Oelen, d. h. der Schwefelbalsam selbst, muss in einer verschlossenen Flasche vor Luftzutritt verwahrt werden, wenn sie sich unverändert erhalten soll. Der veränderte Theil

bildet dabei eine erstarrte Haut auf der Oberfläche des Balsams. Harff fand, daß er sogar gebleicht werden kann, wenn er in einer offenen Flasche unter Wasser dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt wird; aber dies geschieht nicht, wenn die Flasche verschlossen ist.

Unterwirft man den Schwefelbalsam der trocknen Destillation, bei einer allmählig verstärkten Hitze, so erleidet, nach Radig, das unveränderte Oel dieselbe Zersetzung, wie ohne Schwefel, aber mit dem Unterschiede, daß sich Schwefelwasserstoff unter den Destillations-Producten befindet. Schwefelkohlenstoff konnte unter diesen nicht entdeckt werden. Setzt man die Destillation fort, bis der Rückstand glüht, so bleibt in der Retorte eine schwarze kohlige Masse zurück, die nach Radig's Analyse zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefel	55,345	1	53,268
Kohlenstoff	44,655	3	46,732

Sie ist also = C<sup>3</sup> S. Aber sie enthält noch eine Portion einer Substanz, die Aether daraus auszieht, und die nach Verdunstung in kleinen, schwarzen, glänzenden Blättern zurückbleibt.

Fettes Oel  
aus dem Samen  
von Pinus  
Picea.

Zeller \*) hat das aus dem Samen von Pinus Picea ausgepresste fette Oel untersucht, und gefunden, daß eine Unze desselben 90 Gran Harz und 110 Gran eines flüchtigen Oeles enthält. Das fette Oel gehört zu den trocknenden, so daß es wohl als ein natürlicher Firnis betrachtet werden kann, welcher jedoch langsam trocknet. Das flüchtige Oel scheint dem Terpentinoel analog zu sein; Kalium verändert sich nicht darin.

\*) Archiv der Pharm. III. 294.

Menigault \*) hat gezeigt, daß die in den Lorbeeröl. Büchern gewöhnlich vorkommenden Angaben, das Lorbeeröl werde durch Kochen der Früchte im Wasser erhalten, kein Oel liefern, sondern, daß durch Auspressen der zu Brei zerstampften Beeren gewonnen wird. Soubeiran \*\*) hat gezeigt, daß es auch aus trocknen Beeren erhalten werden kann, wenn man sie in einem verschlossenen Gefaß zuerst durch Wasserdämpfe aufweicht, und dann auspresst. Zwei Pfund trockne Beeren liefern 8 Loth Oel.

Boussingault \*\*\*) hat das Wachs von *Cer- Palmwachs.* *the indicola* oder das sogenannte Palmwachs analysirt. Durch Alkohol kann es in ein eigenthümliches Harz, in Wachs, welches mit dem Bienenwachs gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt, und in eine Spur einer bitteren Substanz, welche eine vegetabilische Salzbase zu sein scheint, zerlegt werden. Das Harz ist gelb, viel löslicher in warmem als in kaltem Alkohol, auch löslich in Aether und Oelen. Es hat gleiche Zusammensetzung wie das von H. Rose (Jahresb. 1836) analysirte Harz, nämlich  $C^{20}H^{32}O$ .

Nees von Esenbeck †) und Clamor Martius haben den wachsartigen Ueberzug auf *Benincasa cerifera* untersucht. Dieser hat eine ähnliche Zusammensetzung, nämlich 66 Proc. Pflanzenwachs, 29 Proc. Harz, welches jedoch aus zweien Theilen besteht, wovon das eine aus seiner Lösung in Alkohol durch Bleizucker gefällt wird, und das an-

Wachs aus  
*Benincasa*  
*cerifera*.

Journ. de Pharm. XXI. 520.

\*) A. a. O. pag. 526.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 19.

†) Buchner's Repertorium, 2te Reihe, I. 313.



dere aus der mit Bleizucker gefällten durch Wasser. Dieses letztere kann krystallinisch erhalten werden, das erstere aber ist pulverförmig. Beide bedürfen 85- bis 90procentigen Alkohol, um aufgelöst zu werden. Das Wachs enthält zugleich 5 Proc. Extractivstoff.

*Flüchtige  
Oele.  
Analysen.*

Dumas \*) hat verschiedene flüchtige Oele analysirt, und gefunden, daß die Oele der Limonen, einer größeren Abart von Citrouen, von schwarzem Pfeffer, Wachholderbeeren und Sadebaum (Ol. Sabinae) alle gleiche Zusammensetzung mit Terpentin- und Citronenöl haben, nämlich  $C^{10}H^8$ .

*Stearopten  
der Veilchen-  
wurzel.*

Das flüchtige krystallinische Stearopten, welches sich in der Veilchenwurzel (Rad. Ireos florentinae) findet, und welches daraus durch Destillation mit Wasser und nachheriges Filtriren erhalten wird, besteht aus 67,2 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 21,3 Sauerstoff  $= C^4H^8 + O$ . Es könnte also als das Oxyd des Stearoptens vom Rosenöl, welches  $= C^4H^8$  ist, betrachtet werden.

*Stearopten  
der Alant-  
wurzel.*

Die Alantwurzel (Rad. Inulae Helenii) gibt ein ähnliches krystallisirendes Stearopten, welches daraus mit Alkohol ausgezogen oder mit Wasser abdestillirt werden kann. Es kann oft schon mit bloßen Augen in kleinen Höhlungen der Wurzel bemerkt werden, welche es in Gestalt von kleinen krystallinischen Warzen auskleidet. Es besteht aus 76,9 Kohlenstoff, 8,8 Wasserstoff und 14,3 Sauerstoff  $= C^7H^8O^3$ .

*Reinigung  
des Terpen-  
tinöls.*

Stratingh \*\*) reinigt das im Handel vorkommende Terpentinöl, dessen spec. Gew.  $= 0,888$  ist, auf folgende Weise: Es wird mit einem Gemische

\*) Journ. de Chim. méd. 2de Serie, I. 307.

\*\*) Archiv der Pharm. II. 274.

von 1 Theile Schwefelsäure und 1 Theile Wasser geschüttelt, und dieses Umschütteln während 24 Stunden öfters wiederholt. Die Säure färbt sich dabei braun, und es setzt sich am Boden das Harz ab. Dann wird das Oel abgenommen, und dieselbe Operation mit neuer Säure wiederholt, die sich nun weniger färbt. Am Ende wird das Oel mit gebrannter Talkerde und Wasser geschüttelt, bis es das Lackmus nicht mehr röthet, worauf es abgenommen und filtrirt wird.

Dumenil \*) hat gefunden, dass wenn Terpeninöl mit einer warmen gesättigten Auflösung des essigsauren Kali's in Alkohol vermischt wird, es sich in großer Menge darin auflöst; aber beim Erkalten scheidet sich der größte Theil des Terpeninöls wieder ab, welches zu Boden sinkt und sowohl essigsaures Kali wie Alkohol aufgelöst enthält. Die leichtere obere Schicht enthält dasselbe Salz, und daneben eine kleinere Portion von Oel. Die wahrscheinlich bestimmte Verbindung von essigsaurem Kali und Alkohol, welche das Oel aufnimmt, ist nicht untersucht worden. Dumenil fand, dass dieses Salz ohne Alkohol in Terpeninöl ganz unlöslich ist.

Kalbrunner \*\*) hat eine Substanz beschrieben, welche sich aus Bergamottöl in den Blechflaschen, worin dasselbe im Handel vorkömmt, absetzt. Sie ist ein gelbes Sediment, welches durch Pressen zwischen Fließpapier vom Oel befreit werden muss. Wird es dann bei  $+100^{\circ}$  getrocknet, so verwandelt es sich in einen schmutziggelben, leicht pulverisirbaren Körper, woraus ein wenig kalter Alkohol

Krystallisirte  
Substanz aus  
Bergamottöl.

\*) Archiv der Pharm. II. 147.

\*\*) Baumgartner's Zeitschrift, III. 367.

das Harz auszieht, und kochender Alkohol hierauf die krystallisirende Substanz, welche nach Abdestilliren des Alkohols bis zu einem gewissen Grade während des Erkaltes daraus anschießt. Aus 116 Gran des Pulvers erhielt er nur 5 Gran davon. Das Meiste war eine unlösliche braune Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die keinen Geruch und Geschmack besitzen, in der Wärme zu einem ölähnlichen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarrt, und nicht vollständig sublimirt werden können, sondern in höherer Temperatur theilweise zerstört werden; diese Substanz scheint also zu den krystallinischen Absätzen aus flüchtigen Oelen zu gehören, welche auf Kosten der Luft aus diesen gebildet werden. Sie löst sich in 2000 Theilen kochenden Wassers, scheidet sich aber beim Erkalten in weißen Flocken, oder, wenn die Lösung noch mehr verdünnt war, in haarförmigen Nadeln wieder ab. Bei  $+18^{\circ}$  erfordert sie 200 Theile Alkohol von 0,85 spec. Gew. zur Auflösung. Aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung krystallisirt sie beim Erkalten wieder aus. Auch wird sie in der Wärme von Aether, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Aus Bergamottöl fällt sie beim Erkalten als Pulver wieder nieder. Von Säuren wird sie nicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe auf, Wasser scheidet sie aber daraus wieder ab. Verdünnte Salpetersäure zerstört sie, die Lösung färbt sich gelb, enthält keine Oxalsäure, wird nicht durch Wasser gefällt, auch nicht von Alkali, welches bloß die Farbe erhöht. Von concentrirter Salpetersäure wird sie in der Kälte aufgelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Ebenso verhält sie sich zur con-

centrirten Essigsäure. Ammoniak löst selbst in der Siedhitze sehr wenig davon auf; kohlensaures Kali mehr, und kaustisches Kali am meisten. Aus diesen Lösungen fallen Wasser und Alkohol nichts, aber Säuren scheiden daraus gelbliche Flocken ab.

Guillemette \*) hat Fontana's Angabe (Jahresbericht 1835, p. 311.) bestätigt, dass nämlich die in *Trifolium melilotus* enthaltene krystallinische, riechende Substanz in Betreff ihres Geruches, ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Stearopten der Tonkabohnen (Coumarin) übereinstimme. Sie wird daraus am besten erhalten, wenn man die trocknen Blüthenspitzen zum gröblichen Pulver stößt, und dieses in einem Verdrängungs-Apparate mit Alkohol von 0,88 specifischem Gew. auszieht, bis neu aufgegossener Alkohol farblos durchläuft. Der Alkohol wird bis zu einem gewissen Grade wieder abdestillirt, und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich auf der Oberfläche eine fette, halb feste Substanz abscheidet, die man sorgfältig wegnimmt. Die Flüssigkeit wird hierauf in einem Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedunstet. Hietaus setzen sich nach Verlauf von 48 Stunden feste Gruppen von nadelförmigen Krystallen ab, die auf Leinen gesammelt und darauf mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die Mutterlauge und Waschwasser liefern, aufs Neue verdunstet, noch eine Portion Krystalle, die etwas gefärbt sind; dann werden die Krystalle in kochendem Wasser aufgelöst, und während des Kochens mit Blutlaugenkohle vermischt. Die Lösung setzt dann nach dem Filtriren in der Siedhitze beim Erkalten farblose Krystalle ab. Diese sind entweder seidenglän-

Stearopten  
aus *Trifolium  
melilotus*.

\*) Journ. de Pharm. XXI. 172.

zende Nadeln oder kurze, schief abgestumpfte Prismen. Sie besitzen einen angenehmen Geruch, welcher an Steinklee erinnert, und einen scharfen Geschmack, der hinterher etwas Angenehmes hat. Sie sind schwerer als Wasser, schmelzen in gelinder Wärme zu einem farblosen Liquidum, welches wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und lassen sich leicht sublimiren, wobei ein geringer Theil zersetzt wird. In offener Luft verdunstet, geben sie einen weissen, etwas bittermandelartig riechenden Rauch. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, kochendes Wasser aber viel, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Der Theil, welchen das Wasser nicht aufzulösen vermag, schmilzt zu einem ölartigen Körper, welcher nach dem Erstarren viel Festigkeit hat. Mit Wasser destillirt erhält man ein Destillat, welches ein Wenig davon aufgelöst enthält, und mit dem über Steinklee abdestillirten Wasser gleichen Geruch besitzt. Auf Pflanzenfarben reagirt es weder sauer noch alkalisch. In der Kälte wird es von Alkohol und Aether leicht aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Bleiessig reichlich weifs gefällt. Alkalien lösen es nicht mehr als Wasser. Von concentrirten Säuren, selbst von der Salpetersäure, wird es ohne Zersetzung aufgelöst, durch Wasser aber wieder daraus gefällt. Salpetersäure kann darüber abgedunstet werden, und die Krystalle bleiben nur etwas gelb gefärbt zurück. Es besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	76,40	10	76,49
Wasserstoff	3,99	16	3,73
Sauerstoff	19,71	2	19,88

**Coumarin.**

Als das Coumarin aus Tonkabohnen einer glei-

chen Untersuchung unterworfen wurde, ergaben sich damit gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung.

Hünefeld \*) gibt folgende Bereitungsmethode des Birkenrinden-Stearoptens oder des Betulins an: Man trocknet die Birkenrinde stark in einem Backofen aus, rollt sie zu einem dichten Cylinder auf, reibt sie auf einem Reibeisen oder auf einer groben Raspel zu Pulver, zieht dieses Pulver mit Alkohol von 0,833 aus, und destillirt den Alkohol wieder ab; man erhält dann das Betulin in einer gelben Flüssigkeit gefällt, wovon man es abscheidet. Man legt es auf Leinen, preßt es gut aus, trocknet es und löst es in Alkohol auf; diese Lösung mischt man dann mit  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{2}$  Aether und dem Pulver von ein wenig Bleizucker, und digerirt. Das Bleizuckerpulver nimmt die Farbe weg, was aber erst vollständig mit ein wenig Blutlaugenkohle erfolgt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, dann zuerst mit kohlensaurem Ammoniak das Blei, und hierauf durch Wasser das Betulin gefällt; auch kann es durch Verdunstung krystallisirt erhalten werden. Die Birkenrinde liefert 0,1 bis 0,12 Betulin.

Betulin.

Herberger \*\*) destillirte 12 Unzen Maiblumen mit Wasser, auf die Weise, daß er Wasserdämpfe durch die Blumen, die in dem oberen Theil des Destillir-Gefäßes aufgehängt waren, streichen ließ. In dem abdestillirten Wasser setzte sich eine blättrige, krystallinische, riechende Substanz ab, deren Menge jedoch nicht mehr als ungefähr 1 Gran betrug.

Stearopten  
aus Convallaria  
majalis.

Robiquet \*\*\*) hat das Aroma der Jonquil-Flüchtiges

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 54.

\*\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 397.

\*\*\*) Journ. de Pharm. XXI. 335.

Oel und Stearopten aus  
Narcissus  
Tacetta.

len (Narcissus Tacetta) untersucht, welche zu den Pflanzen gehören, deren riechendes Prinzip mit Wasser nicht abdestillirt werden kann, sondern daraus durch Zwischenlagern zwischen Baumwolle, die in frisches Baumöl getaucht ist, ausgezogen werden muß. Robiquet zog es aus eben aufgebrochenen Blumen (die weiter entfalteten geben eine weniger reichliche Ausbeute) mittelst Aethers im Verdrängungs-Apparate. Die Blumen wurden ganz hineingelegt, darin gelinde zusammengepreßt, mit reinem Aether begossen, und der Apparat so verkorkt, daß der Aether nur in selten auf einander folgenden Tropfen wieder abfloß. Als der Aether durchgegangen war, zeigten sich in dem untergesetzten Gefäß zwei Lagen von Flüssigkeiten, nämlich eine Lösung in Aether von gelber Farbe, und eine wässrige Lösung von grünlicher Farbe, die nur Pflanzensaft war und nicht weiter untersucht wurde. Die gelbe Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt, bis auf einen geringeren Rückstand. Während der Destillation und beim Abkühlen schossen daraus gelbe, warzenförmig gruppirte Krystalle an, wovon die Aetherlösung abgegossen wurde. Diese Lösung besaß den Geruch der Jonquillen und eine gelbe Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten setzte sich daraus noch etwas von den gelben Krystallen ab, und zuletzt blieb ein gelbes Oel zurück, welches die riechende Substanz der Jonquillen ist. Von Neuem aufgegosene Portionen Aethers zogen aus den Jonquillen noch mehr von der gelben krystallinischen Substanz aus, aber wenig oder gar kein Oel mehr. Er versuchte, das Oel im Wasserbade zu destilliren, aber es ging davon nichts über, obwohl sich der Apparat mit einem angenehmen Geruch erfüllte, welchen das herausgenommene Oel

noch behielt. Das Oel hat die Eigenschaft, metallisches Eisen, womit es in Berührung kommt, zu schwärzen. Weitere Versuche sind damit nicht angestellt worden.

Die gelbe krystallinische Substanz besitzt so lange den Geruch des Oeles, als sie damit verunreinigt ist; wird sie aber in kochendem Alkohol aufgelöst, die Auflösung dann von einer ungelöst gebliebenen, gallertartigen, wachsähnlichen Substanz abfiltrirt und hierauf verdunsten gelassen, so schießt sie wieder in Warzen an, die nun geruchlos sind. Sie kann sublimirt werden, und scheint also ein Stearopten zu sein. Robiquet hält sie für ein Product der Zerstörung des Oeles, und führt einige Versuche an, welche diese Ansicht zu bestätigen scheinen, jedoch mit Vorbehalt einer künftigen genügenderen Untersuchung.

Behandelt man die mit Aether ausgezogenen Blumen mit Alkohol, so färbt sich dieser braun, und läßt nach dem Abdestilliren ein braunes, etwas dickliches Oel, woraus sich einige gelbe Krystalle absetzen. Dieses Oel riecht nach Fischöl und ist löslich in Aether. Die Ursache, daß davon der Aether vorher keine Spur ausgezogen hatte, muß also entweder darin liegen, daß es in dem Fruchtboden enthalten ist, dessen Wände von dem Aether nicht durchdrungen werden, oder auch, daß es durch die Einwirkung erst gebildet wird. Dieses Oel verbindet sich mit den Alkalien, die seine Farbe dunkler machen.

Braunes Oel  
aus Jonquillen.

Hünefeld \*) hat gefunden, daß die Wurzeln von *Primula veris* oder *Primula Auricula*, wenn sie mit Wasser destillirt werden, ein trübes, milchiges

Stearopten  
aus *Primula*.

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 58.



Destillat geben, welches beim starken Abkühlen ein krystallinisches Stearopten in feinen weissen Nadeln absetzt, das einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Durch Auflösen in Alkohol kann dieses Stearopten sehr regelmässig krystallisirt erhalten werden, wenn man den Alkohol freiwillig wieder abdunsten lässt. Die Aurikeln geben ein farbloses und ein röthliches, leichter schmelzbares Stearopten, welches einen starken Aurikelgeruch besitzt. Aus Alkohol krystallisirt zuerst das weisse und hierauf das rothe.

Electronegatives flüchtiges Oel in Spiraea Ulmaria.

Pagenstecher \*) hat in den Blumen von Spiraea Ulmaria ein flüchtiges Oel gefunden, welches electronegative und, wie es scheint, sehr interessante Eigenschaften besitzt. Es wurden 100 Unzen trockner Blumen mit Wasser destillirt, bis 100 Unzen übergegangen waren. Hiervon wurden aufs Neue 20 Unzen in eine stark abgekühlte Vorlage abdestillirt. Das Destillat war gelblich und setzte am Boden eine Menge Oeltropfen ab. Es roch wie Aqua dest. Pruni Padi, besafs einen brennenden Geschmack, reagirte aber nicht auf Lackmus.

Auf Zusatz von Kali, Natron, Barytwasser oder Kalkwasser zu diesem Wasser, verschwand der Geruch sogleich, die Flüssigkeit nahm eine tief strohgelbe Farbe an, und hinterliess beim Verdunsten im luftleeren Raum über Schwefelsäure einen salzartigen, krystallinischen, mehr oder weniger stark gelb gefärbten Rückstand, welcher in einem verschlossenen Gefässe sich einige Zeit hindurch unverändert erhielt, am Ende aber braun und dann schwarz wurde, und hierauf beim Auflösen ein schwarzes Pulver ungelöst zurückliess. Die Base war dann in

---

\*) Buchner's Repert. XXIX. 337.

ein kohlensaures Salz verwandelt. In offener Luft zersetzte sich diese Verbindung sehr bald, während die Base kohlensauer wurde. Mit dem destillirten Wasser geschüttelte Talkerde färbte sich gelb, und nahm daraus den Geruch weg. Kupferoxydhydrat färbte sich grün, während das Wasser seinen Geruch verlor. Wurde es mit einem Kupfersalz und einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entstand ein grüner, deutlich krystallinischer Niederschlag. Zinkoxyd wurde davon aufgelöst, und diese Lösung hinterließ, im luftleeren Raum verdunstet, ein gelbes, in Wasser lösliches Pulver. Silberoxyd löste sich langsamer darin auf zu einer gelben, metallisch schmeckenden Flüssigkeit, die, im luftleeren Raum eingetrocknet, eine schwarze Masse hinterließ, welche angezündet mit Heftigkeit abbrannte und metallisches Silber hinterließ. Eisenchlorür wurde von dem Wasser nicht gefällt, auf Zusatz aber von Ammoniak entstand ein dunkel violetter Niederschlag. Eisenchlorid färbte sowohl das destillirte Wasser, als auch die Verbindung des Oels mit Basen kirschroth. Wurde eine etwas concentrirte Lösung eines Salzes von diesem Oele mit einer Säure destillirt, so besaß das Destillat dieselben Eigenschaften, wie das destillirte Wasser. Das Oel selbst hat auch dieselben Eigenschaften, welche das Wasser besitzt, wiewohl im höheren Grade, und ist also wahrscheinlich eine Verbindung eines electronegativen Oeles mit chemisch gebundenem Wasser. Mit Ammoniak bildet es unter Selbsterhitzung eine hellgelbe, teigartige Masse, die bei der Behandlung mit wenig Alkohol ein strohgelbes krystallinisches Pulver zurückläßt. Sie besitzt keinen Geschmack, aber einen schwachen Rösengeruch. Im Wasser ist sie unlöslich, wie auch in schwächerem Spiritus; von was-

serfreiem Alkohol wird sie aber aufgelöst, und krystallisirt daraus in Gruppen von hellgelben Nadeln. Alkalien entwickeln daraus in der Wärme Ammoniak; Säuren nehmen daraus das Ammoniak auf und scheiden das Oel ab. Ihre Lösung in Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth, was beweist, daß die gelben Nadeln eine Verbindung des Oeles mit Ammoniak sind.

Das destillirte Wasser, oder richtiger das Oel, welches darin aufgelöst ist, zeigt zu Salzbildern interessante, aber noch nicht wohl ausgemittelte Verhältnisse. Beim Vermischen mit Brom fällt eine weisse, flockige Verbindung nieder, während in der Flüssigkeit Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Dieser Niederschlag löst sich ohne Farbe in Alkohol und Aether, und kann aus diesen Lösungen in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Chlor bringt damit zwei Verbindungen hervor, wovon die eine roth gefärbt ist und zum Theil in der Flüssigkeit erstarrt, und die andere farblos ist, die in Blättern abgeschieden wird, aber von zugleich gefällter rother Substanz roth gefärbt ist. Legt man die letztere auf Fließpapier, so wird davon die rechte Substanz, welche halbflüssig ist und einen rettigartigen Geruch besitzt, eingesogen, während die Krystalle zuletzt farblos darauf zurückbleiben. Diese Krystalle besitzen einen brennenden Geschmack, sind aber geruchlos, schmelzen bei  $+112^{\circ},5$  zu einem öartigen Liquidum, und sublimiren sich einige Grade darüber unverändert. Sie sind unlöslich in Wasser und schwachem Spiritus, lösen sich in der Wärme aber in Alkohol und Aether auf, und krystallisiren daraus in durchscheinenden, perlmutterglänzenden, vierseitigen Tafeln. Sie verbinden sich mit Alkalien zu gelben, in Alkohol unlöslichen, krystallinischen

Auch Jod scheint auf das destillirte Wasser wirken, und røthe, ölähnliche Tropfen zu bilden, die sich auf der inneren Seite des Glases absetzen.

Salpetersäure verwandelt das Oel, unter Entweichung von Stickoxydgas, in eine dunkelgelbe, feste krystallinische, nicht saure Masse, die geruchlos ist und einen schwachen, hinterher scharfen Geschmack hat. Sie ist schmelzbar und kann sublimirt werden, wobei sich jedoch etwas davon zersetzt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung ertheilt der Haut eine beständige gelbe Farbe, setzt beim Verdunsten feine, durchscheinende, gelbe Prismen ab. Von Ammoniak wird sie mit rother Farbe aufgelöst, und diese Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine dunkelgelbe Ammoniak-Verbindung. Mit Kali und Natron vereinigt sie sich zu krystallinischen, saffrangelben Salzen, die beim Anzünden verpuffen. Durch einen Ueberschuss von Salpetersäure kann die in Rede stehende krystallinische Substanz in eine gelbe, dicke, feste, sehr bittere Masse von andern Eigenschaften verwandelt werden. Oxalsäure bildet sich nicht.

Fegenstøcker hat dieses Oel zu weiterer Untersuchung Løwig \*) mitgetheilt, welcher dabei Stoff seiner Zusammensetzung und Verbindungsverhältnisse zu recht merkwürdigen Resultaten gelangt ist, der Hauptsache nach darin bestehend, dass das Oel die Verbindung eines zusammengesetzten Salzbilders, nämlich  $C^{12}H^{10}O^4$ , mit einem Atom Wasserstoff sei, das sowohl durch Metalle als auch durch einfache Salzbilder ersetzt wer-

den könne. Nach Anführung der Thatsachen, werde ich auf diese Ansicht zurückkommen. Diesen Salzbilder nennt er Spiroyl, zusammengezogen aus Spiraeoyl.

Das Oel von Spiraea, d. i. der Spiroylwasserstoff, ist schwerer als Wasser, hellgelb, wenig in Wasser löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, entzündlich und mit leuchtender Flamme verbrennlich; seine Dämpfe färben das Lackmuspapier anfänglich grün (vermuthlich wegen des gelben Oels, was sich auf dem Blau verdichtet), und bleichen es hierauf. Von der Lösung des Oels in Wasser wird das Lackmus zuerst geröthet und dann gebleicht. Es erstarrt bei  $-20^{\circ}$ , und kocht bei  $+85^{\circ}$ . Von der Luft, oder von Sauerstoffgas, wird es weder feucht noch trocken verändert. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine kohlige Masse. Concentrirte rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe, butterartige, bittere und sehr flüchtige Masse. Eine weniger concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine eigenthümliche Säure, wovon weiter unten die Rede sein wird. Kalium wirkt in der Kälte nicht darauf; ist das Oel aber wasserhaltig, so entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, bis das Wasser zersetzt ist. In der Wärme entwickelt das Kalium aber aus dem Oele mit Heftigkeit Wasserstoffgas, wobei sich die Masse so erhitzt, daß sie bei gehörigem Abschlusse der Luft in Glühen gerathen kann, und dabei entsteht weiter nichts, als Wasserstoffgas und eine Verbindung des Salzbilders mit Kalium, ein in Wasser lösliches Salz, woraus Säuren das Oel unverändert abscheiden.

Er analysirte sowohl das Oel für sich, als auch seine Verbindung mit Kupfer. Das Oel gab:

Koh-

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	66,17	12	66,92
Wasserstoff	5,55	12	5,35
Sauerstoff	28,28	4	27,73

Das Kupfersalz gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,48	12	51,71
Wasserstoff	3,44	10	3,51
Sauerstoff	22,20	4	22,51
Kupfer	22,28	1	22,27

Aus diesen Versuchen schließt er nun, daß das Spiroyl in dem Oele mit Wasserstoff, und in diesem Salze mit Kupferoxyd verbunden sei. Er fügt hinzu: *Der schlagendste Beweis, daß das Oel eine Wasserstoffsäure sei, ist der, daß Kalium bei gelinder Erhitzung daraus Wasserstoffgas entwickelt und sich damit in Spiroylkalium verwandelt, woraus Salzsäure das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abscheidet.* Inzwischen ist es klar, daß dieses gar kein Beweis ist, und daß, wäre es ein Beweis, dies eben so gut für alle wasserhaltige Säuren gelten müsse, da es bekannt ist, daß sie alle als Verbindungen eines zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Salzbuilders mit Wasserstoff betrachtet werden können. Dasselbe, was mit dem Oele der Spiraea durch Kalium geschieht, geschieht auch mit concentrirter Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. Aber wir werden weiter unten andere Gründe finden, vermöge deren Löwig's Ansicht nicht sogleich zu verwerfen ist. Hier mag es genügen, daß  $C^{12}H^{10}O^3 + H$  und  $C^{12}H^{10}O^3 + Cu$  allen Anforderungen der Theorie gleich gut entsprechen.

Die Salze, welche das Oel mit Basen hervor-

bringt, hat Löwig beschrieben. Sie sind fast alle gelb gefärbt. Das Kalisalz wird durch Vereinigung einer Lösung des Oels im Wasser mit Kali erhalten; es krystallisirt in kleinen, strohgelben Prismen, kann in verschlossenen Gefäßen lange verwahrt werden, an der Luft zieht es aber Feuchtigkeit an, schwärzt sich, und nimmt den Geruch von Rosenöl an, während die Base kohlensauer wird. Im Wasser ist es sehr schwer löslich. Das Natronsalz verhält sich eben so. Das Ammoniaksalz ist geschmacklos, riecht schwach nach Rosen und ist im Wasser schwer löslich. Spiritus löst es in größerer Menge; aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung krystallisirt es in feinen, gelben, durchscheinenden, zusammengewebten Nadeln. Es erträgt  $+100^{\circ}$  ohne Veränderung, schmilzt bei  $+115^{\circ}$ , und sublimirt sich bei etwas höherer Temperatur unverändert. Am besten wird es von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, besonders in der Wärme. Im feuchten Zustande wird es, auch in verschlossenem Gefäß, schwarz, und riecht auf einmal nach Ammoniak und Rosenöl. Mit den alkalischen Erden bildet es gelbe, höchst schwerlösliche Salze, besonders mit der Talkerde. Die Metallsalze sind im Allgemeinen unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung gefällt, wiewohl einige auch durch unmittelbare Berührung des Oxyds mit Oel und Wasser ziemlich leicht hervorgebracht werden.

Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur langsam über das Oel geleitet, verwandelt dasselbe in eine weiße, krystallinische Masse, unter Entwicklung von Salzsäuregas. Dieser krystallinische Körper hat einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, ist leicht schmelzbar, flüchtig und kann sublimirt werden, wiewohl er dabei leicht eine Zersetzung erleidet. Mit

Wasser kann er überdestillirt werden. An der Luft verändert er sich nicht. Von Alkohol und Aether, aber nicht von Wasser, wird er aufgelöst. Mit Salzbasen scheint er Verbindungen einzugeben. Sie sind gelb, schwerlöslich, und färben Eisenoxydsalze schwarzblau. Säuren scheiden die Chlorverbindung wieder ab. — Mit Kalium detonirt sie, dabei scheidet sich Kohle ab, während sich eine Portion von der unzersetzten Verbindung mit der Base verbindet. Wie diese Verbindungen zu betrachten sind, ist nicht ausgemittelt.

Mit Brom vereinigt sich das Oel auf gleiche Weise, unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Die Verbindung ist krystallinisch, grauweiß, und besitzt die Eigenschaften der Chlorverbindung, aber sie ist schwerer schmelzbar, und ihre Verbindung mit Alkalien schwerer auflöslich.

Jod vereinigt sich mit dem Oel ohne wechselseitige Zersetzung; die Chlorverbindung aber gibt das Jodspiroyl, wenn sie mit Jodkalium destillirt wird. Dieses ist fest, dunkelbraun, leicht schmelzbar, und hat die Eigenschaften der beiden anderen.

Die Chlor- und die Brom-Verbindung bestanden nach der Analyse aus:

	Chlorspiroyl.	At.	Berechn.	Bromspiroyl.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	49,83	12	50,38	38,72	12	38,80
Wasserstoff	3,35	10	3,42	2,72	10	2,62
Sauerstoff	23,77	4	19,36	18,51	4	17,10
Chlor	26,84	2	26,24	Brom 40,00	2	41,48

Es ist also klar, dass, wenn anders diese Analysen zuverlässig sind, diese Verbindungen vorgestellt werden können durch  $C^{12}H^{10}O^4 + Cl$  und  $C^{12}H^{10}O^4 + Br$ . Nach dem, was wir bis jetzt wissen, findet etwas Aehnliches bei der Vereini-



gung der wasserhaltigen Säuren mit Salzbasen \*) nicht statt, so daß dieser Umstand die Ansicht Löwig's über die Natur des Oels von Spiraea rechtfertigen kann. Es ist klar, daß es von großem Gewicht wäre, diese Verhältnisse näher auszumitteln; aber dieses läßt sich nicht mit vorgefaßten theoretischen Ansichten ausführen. Ein Factum, welches, bei all' der Stütze, welche die nun angeführten Analysen der Theorie zu geben scheinen, doch die Wahrheit der letzteren bedeutend in Zweifel stellen, ist folgendes, welches aber noch so neu ist, daß mir das Nähere davon noch unbekannt geblieben ist. Peligot behandelte nämlich benzoësaures Silberoxyd mit wasserfreiem Brom, und erhielt einerseits Bromsilber, und anderseits einen krystallinischen, mit Basen verbindbaren Körper, welcher aus 1 Atom Benzoësäure, 1 Atom Sauerstoff und einem Doppel-Atom Brom  $= C^{14}H^{10}O^4 + Br_2$  bestand. Man braucht diese Formeln bloß mit einander zu vergleichen, um ihre vollkommene Analogie, so wie die Möglichkeit der Verbindung einer wasserfreien Säure mit unterchloriger oder unterbromiger Säure einzusehen. Wie man diese auch betrachten mag, so ist es doch klar, daß die von Löwig beschriebenen Verbindungen mit Chlor und Brom sich zu einer wasserhaltigen Säure  $= C^{12}H^{10}O^3 + H$  verhalten, wie sich der von Peligot entdeckte Körper zur wasserhaltigen Benzoësäure verhält, und damit fällt die Theorie vom Spiroyl und dem Spiroylwasserstoff zu der zweifachen, gewöhnlichen Ansicht von den wasserhaltigen Säuren zurück.

---

\*) Hierbei kann indessen erinnert werden, daß Dumas's Chloroxalsäure eine solche Verbindung sei, in welcher jedoch ein Atom Sauerstoff fehlt, um völlig die Analogie zu geben.

Wird das Oel von Spiraea mit einer nicht zu concentrirten Salpetersäure, die nicht im Uebermaße angewandt wird, behandelt, so entwickelt Stickoxydgas, während das Oel zu einer gelben, gallinischen Masse erstarrt. Im wasserfreien und trockenen Zustande ist diese Masse blafsgelb. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und wird klebrig. Sie hat keinen Geruch, schmeckt anfänglich süßlich, hinterher aber sehr scharf, schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten. Bei der Sublimation theilweise zersetzt. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich aber auf in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt sie in gelblich durchscheinenden Prismen. Die Lösung färbt Lackmuspapier und Nägel gelb, und röthet nicht das Lackmuspapier. Diesen Körper nennt er Spiroyl. Mit den Alkalien gibt er gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, die beim Erhitzen ver-

Nach die Analyse fand er diese Säure zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,18	12	51,58
Wasserstoff	3,43	10	3,50
Sauerstoff	45,39	8	44,92

Aus diesem analytischen Resultat kann bemerkt werden: 1) daß die Atomzahlen bestimmt worden sind; 2) daß ein Versuch zur Bestimmung der Capacität der Säure angegeben ist, der ein Resultat zeigt, das mit einiger Sicherheit zur Ermittlung der Zahlen führt; 3) daß die Verpuffung einen Gehalt von Salpetersäure in dieser anzeigt, da organische Verbindungen gewöhnlich verpuffen, wenn sie auch mehr Sauerstoff,

als diese, enthalten; auch hat Löwig nicht angeführt, ob er sich zu überzeugen gesucht habe, daß der Verlust nicht zum Theil auch in Stickstoff bestanden habe, sondern er hat geradeweg Alles für Sauerstoff genommen. In diesem Umstande liegt eine Art Caveat vor allzu großem Zutrauen in die in dieser Arbeit angeführten Analysen, welche vielleicht nicht alle durch die Untersuchungen Anderer bestätigt werden dürften.

**Bittermandel-  
wasser.**

Geiger \*) hat die vortheilhaftesten Bedingungen für die Destillation eines wirksamen Bittermandelwassers untersucht. Die französischen Chemiker schreiben vor, aus den Mandeln vorher das fetten Oel auszupressen, und hierauf den Kuchen mit heißem Wasser zu übergießen, bevor die Destillation vorgenommen wird. Die Preussische Pharmacopoe verlangt, sich ungepresster Mandeln zu bedienen, diese mit kaltem Wasser zu mischen und 12 Stunden lang damit zu maceriren; das Wasser soll außerdem vor der Destillation mit  $\frac{1}{10}$  Alkohol vermischt werden. Bei Vergleichung dieser Methode fand er, daß eine Masse von nicht gepressten Mandeln, abgesehen vom Verlust des fetten Oels, eine weit größere Neigung hat, bei der Destillation überzusteigen, und daß sie nicht mehr Product gibt als die, woraus vorher das Oel ausgepresst worden war; der Zusatz von heißem Wasser ist nicht vortheilhaft, wenn die Destillation sogleich vorgenommen wird, und die Zumischung von Alkohol schadet dadurch dem Resultat, daß das Destillat die Neigung erhält, sich zu säuern. Nach Geiger muß man sich gepresster Mandeln bedienen, diese mit kaltem Wasser mischen, und dieses wenigstens

---

\*) Annal. der Pharm. XIII. 195.

Stunden darauf einwirken lassen, bevor die Destillation geschieht, welche man am besten in einer zinnernen Blase vornimmt, die in einem Bad von einer Chlorcalciumlösung von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. eingesetzt ist, und diese im Kochen erhalten, während man das daraus abdunstende Wasser durch einen regulirten Wasserstrahl, den man auf den Boden des Bades führt, ersetzt, oder sie durch öfteres Zumischen von Wasser in ihrem Niveau erhält. Dadurch wird die Masse nicht so heiss, dass sie übersteigen oder anbrennen kann.

Ueber die in dem überdestillirten Wasser enthaltenen Substanzen sind mehrere Untersuchungen angestellt worden. Salpetersaures Silberoxyd fällt bekanntlich daraus nicht sogleich Cyansilber, sondern es bildet sich dieses nur langsam, woraus hervorzugehen scheint, dass das Cyan nicht als Cyanwasserstoffsäure darin enthalten ist, welche sogleich Cyansilber fällt. Es gibt jedoch eine Art, dieses sogleich fallen zu können, wenn man nämlich das Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, und hierauf mit Salpetersäure mischt, bis die Flüssigkeit sauer geworden. Dann fällt der ganze Cyan-gehalt als Cyansilber nieder.

Winckler \*) hat das Bittermandelwasser untersucht und es mit Aqua Laurocerasi verglichen. Er fand, dass bei der Destillation des Bittermandelwassers gerade beim anfangenden Kochen der Flüssigkeit eine grosse Menge Gas fortging, welches, in Wasser geleitet, hiervon in grosser Menge eingesogen wurde. Diese Gasentwicklung dauerte 10 bis 12 Minuten. Das mit dem Gas imprägnirte Wasser roch und schmeckte stark nach Bittermandel-

---

\*) Buchner's Reper. 2te Reihe, II. 289.

wasser, und liefs Cyansilber fallen, als es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wurde. Als dieses Wasser mit Kochsalz gesättigt und darauf mit Aether geschüttelt wurde, so nahm dieser die darin aufgenommene gasförmige Substanz auf, welche, nach Abdunstung des Aethers, als ein gelblicher, ölarziger Körper zurückblieb, der sich in der Luft allmählig rothbraun färbte, und in allen Eigenschaften sich mit dem Cyanbenzoyl übereinstimmend zeigte. Hieraus schließt Winckler, daß das Bittermandelöl ein Gemisch von Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff sei.

Ein Theil des Bittermandelwassers wurde mit Salzsäure vermischt und verdunstet; hierbei hinterblieb ein Rückstand, der aus einem Bittermandelöl, welches sich an der Luft nicht in Benzoësäure verwandelte, Salmiak, Benzamid und einer Säure, die Winckler Mandelsäure nennt, bestand.

Ein andrer Theil des Bittermandelwassers wurde mit Kochsalz gesättigt und dann mit Aether behandelt; es trat an diesen das darin befindliche Bittermandelöl ab, welches nach Abdunstung des Aethers im Wasserbade zurückblieb.

Aqua Laurocerasi ist im Allgemeinen schwächer, als Bittermandelwasser, es enthält aber dieselben Körper, wie dieses. Wie darin das Bittermandelöl entsteht, ist schwer zu sagen; da die Blätter von *Prunus Laurocerasus* kein Amygdalin enthalten, so will es scheinen, als habe seine Bildung einen anderen Grund, wie in den bitteren Mandeln.

Zeller \*) hat die Substanz untersucht, die sich aus destillirtem Bittermandelwasser absetzt. Das übergende Wasser ist nämlich stark opalisirend,

---

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, I. 35.

und setzt nach 2 oder 3 Tagen gelbe Flocken ab die sich nach einer Woche vermehrt und ein pulverförmiges Ansehn angenommen haben. Das Wasser fährt noch einige Monate fort, die Menge des Absatzes zu vermehren, aber in immer abnehmender Menge. Aus 1 Pfund Wasser erhält man gewöhnlich 1 bis 3 Gran, selten 4 Gran, und am gewöhnlichsten 2 Gran von der abgesetzten Substanz. Diese ist mehr oder weniger dunkelgelb, oft in's Rothe sich ziehend, weich, voluminös, leicht, nicht krystallinisch, oft pulverförmig, und dann schwerer. Sie riecht nach bitteren Mandeln, und kann nach dem Trocknen in der Luft zu Pulver zerrieben werden. Beim Schmelzen verliert sie 30 bis 40 Procent an Gewicht, und gibt eine weiche, zähe, mit einem Pulver untermischte, harzartige Masse. Wasserfreier Alkohol zerlegt sie in 2 Substanzen, nämlich in eine unlösliche, beinahe weiße, pulverförmige, und in eine rothgelbe, riechende, darin leichtlösliche Substanz. Der Alkohol läßt  $\frac{1}{3}$  ungelöst, Aether ungefähr  $\frac{1}{4}$ . Aus der Auflösung in Aether setzen sich beim freiwilligen Abdunsten kleine Krystallkörner ab, welche von derselben Art sind, wie das, was Aether ungelöst läßt. Darauf hinterläßt sie ein weiches Harz von angenehmem Bittermandel-Geruch. Was diese Substanzen eigentlich sind, hat Zeller nicht zu bestimmen versucht. Er zeigte nur, daß eine solche basische Substanz, wie das Drupacin (Jahresb. 1834, p. 274.), mit Säuren nicht daraus ausgezogen werden konnte.

Laurent \*) hat eine harzähnliche Masse un-

Benzimid.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 397., LX. 215.

als Brunnenwasser anstatt Flusswasser angewandt worden war. Diese Masse enthielt drei verschiedene Substanzen, wovon die eine ein vorher nicht bekannter Körper ist. Dieser hinterblieb, als jene Masse mit ein wenig Alkohol gekocht wurde, welcher Bittermandelöl auflöste und Benzoin (d. i. der krystallinische Körper, in welchen sich das Bittermandelöl durch den katalytischen Einfluß von kautischem Kali verwandelt). Das Ungelöste kann in einer größeren Portion kochenden Alkohols aufgelöst werden, woraus es beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt, die aus microscopischen Krystallnadeln bestehen. Diesen Körper, nennt Laurent Benzimid.

Das Benzimid ist weifs, geruchlos, sehr leicht, perlmutterglänzend, krystallinisch, unlöslich in Wasser, und sowohl in kochendem Alkohol, als auch in kochendem Aether schwer löslich. Holzalkohol löst etwas mehr davon auf. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar und sublimirbar. Geschmolzen erstarrt es bei  $+167^{\circ}$  zu einer aus kleinen, strahlig krystallisirenden Warzen bestehenden Masse. Es kann entzündet werden, und brennt mit einer rothen, rufsenden Flamme und Hinterlassung einer schwarzbraunen Masse. In warmer concentrirter Salpetersäure ist es ohne alle Zersetzung auflöslich, und fällt sowohl durch Ammoniak, als auch durch Wasser daraus wieder nieder. Setzt man aber zu dem Gemisch von Benzimid und Salpetersäure ein wenig Alkohol, so entwickeln sich daraus beim Erwärmen rothe Dämpfe, und nach einigen Augenblicken sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit benzoësaurer Weinäther (Benzoëäther) als ein farbloser, ölähnlicher Körper, gebildet durch die Verwandlung des Benzimids in Benzoësäure, und

durch den Einfluß der Salpetersäure auf den Alkohol. In der Salpetersäure ist zugleich salpetersaures Ammoniak gebildet.

Das Benzimid wird von kalter rauchender Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe aufgelöst; war das Benzimid nicht völlig wasserfrei, so wird die Lösung, je nach dem ungleichen Gehalt von Feuchtigkeit, tief smaragd-grün oder gelb. Mit wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man eine schön grüne Auflösung, die beim Erhitzen erst gelb und dann schwarz wird, worauf sich daraus Benzoësäure sublimirt. Von Salzsäure wird es beim Kochen aufgelöst, worauf es daraus weder durch Ammoniak, noch durch Wasser gefällt werden kann. Kalihydrat allein greift es nicht an, kommt aber zu dem festen Kalihydrat, womit es zusammengeschmolzen ist, ein wenig Alkohol, so bildet sich benzoësaures Kali. Das Benzimid ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,86	14	74,99
Wasserstoff	4,80	11	4,80
Stickstoff	7,00	1	6,19
Sauerstoff	13,20	2	14,02

Diese Zusammensetzung repräsentirt Laurent mit  $C^{14}H^{10}O^2 + NH$ , d. i. ein Atom Benzoyl, verbunden mit 1 Atom eines aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff zusammengesetzten Körpers. Diefs gab die Veranlassung zu dem Namen, gebildet nach Benzamid, in welchem 1 Atom Benzoyl mit  $NH^2$  verbunden ist. Laurent stellt sich also dabei eine Verbindung  $= NH$  vor, die er Imid nennt. Das Atomgewicht ist dann  $= 1427,03$ . Legt man zu 2 Atomen Benzimid 4 Atome Wasser, wovon 2 verwendet werden, um das Benzoyl in Ben-



zoëssäure zu oxydiren und den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, und die anderen 2 das gewöhnlich gebundene Wasser bilden, so erhält man 1 Atom zweifach-benzoësaures Ammoniak  $= \text{NH}^3 + 2\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2 + 2\text{H}$ . Künftige Versuche werden vielleicht ausweisen, in wie weit die Idee von einem solchen Imid auch von anderen Seiten bestätigt wird. — Nach den im Vorbergehenden erwähnten Versuchen von Zeller will es scheinen, als mache dieses Benzimid einen Theil von dem gelben Niederschlag aus, welcher sich gewöhnlich absetzt, wenn Bittermandelwasser längere Zeit stehen gelassen wird, und Laurent hat in der oben citirten letzteren Abhandlung angegeben, daß das Benzimid gegen das Ende einer jeden Destillation des Bittermandelöls übergehe, und sich sowohl aus dem Oel, als auch aus dem Wasser absetze, wenn man sie stehen lasse. Auch fand er, daß, wenn man bei der Rectification des Bittermandelöls die Vorlage dann wechselt, wenn der Kochpunkt auf  $+180^\circ$  gestiegen ist, das dann Uebergehende cyanfreier Benzoylwasserstoff ist.

Vermeintliche Isolirung des Benzoyls.

Laurent überzeugte sich, daß die neben dem Bittermandelöle vom Alkohol aufgenommene krystallisirte Substanz Benzoin war; die Analyse gab eine vollkommen übereinstimmende Zusammensetzung. Darauf versuchte er, dasselbe mit Chlor zu behandeln, indem er über das geschmolzene Benzoin Chlorgas leitete. Dieses nahm daraus Wasserstoff auf, und verwandelte sich in Chlорwasserstoffsäure, ohne daß sich davon etwas mit der geschmolzenen Masse vereinigte, die in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt wurde. Sie hatte einen schwachen Stich in's Gelbe, welcher ihr vielleicht nicht angehört, war geruch- und geschmacklos, un-

löslich in Wasser, aber leicht auflöslich in Alkohol und Aether, woraus sie in regelmässigen, sechseitigen, mit drei fünfkantigen Flächen zugespitzten Prismen auskrystallisirte; diese hatten einen glasartigen Bruch, und erregten beim Kauen ein Gefühl, wie Schwefel; einige von diesen Krystallen waren inwendig hohl, und bildeten ein sechsseitiges Rohr, dessen innere Flächen den äusseren entsprachen. Dieser Körper kann geschmolzen werden, und erstarrt dann zwischen  $+90^{\circ}$  und  $+92^{\circ}$  zu einer fasrigen Masse. Er ist ohne Zersetzung sublimirbar, kann entzündet werden, und verbrennt mit rother, rüssender Flamme, ohne Rückstand.

Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf, Wasser fällt ihn aber daraus unverändert wieder aus. Salpetersäure löst ihn beim Kochen nicht auf, sondern er schmilzt nur zu einem Tropfen, der sich bei der gewöhnlichen Erstarrungs-Temperatur lange flüssig erhält, dann aber auf einmal queerdurch krystallisirt, wie das öfters mit Schwefel und Phosphor statt findet. Mit Kalium zusammengeschmolzen, erleidet er anfänglich wenig Veränderung, beim stärkeren Erhitzen entsteht aber eine Feuererscheinung, dabei entwickeln sich violette Dämpfe, und Kohle wird abgeschieden. Kalihydrat im Wasser greift ihn nicht an, die Lösung desselben in Alkohol aber nimmt ihn mit schön blauer Farbe auf, welche durch fortgesetztes Kochen aber wieder verschwindet. Wird diese Lösung zur Trockne verdunstet und mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschufs übergossen, so wird die Masse mit einer schön karminrothen Farbe aufgelöst. Wird dagegen die Säure mit ein wenig Wasser verdünnt, so verschwindet die Farbe, und auf der Oberfläche schwimmt eine farblose, ölige Substanz, welche bald darauf krystallisirt. Und die-

ses ist der Körper, dessen Lösung in Schwefelsäure die schöne rothe Farbe verursacht. Wird er für sich erhitzt, so wird er auch roth, hierauf braun und dann zersetzt. Weiter ist er nicht untersucht worden.

Laurent fand den mit Chlor aus Benzoin erzeugten Körper folgendermassen zusammengesetzt:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	80,43	80,79	14	80,32
Wasserstoff	4,91	4,77	10	4,68
Sauerstoff	15,66	14,44	2	15,00

Dies ist ganz die Zusammensetzung des Benzoyls, in Folge dessen Laurent dieses dargestellt zu haben glaubt. Ein Beweis aber, daß es sich damit nicht so verhält, liegt darin, daß sich das Benzoyl mit Chlor zu Chlorbenzoyl verbindet, und jenes dagegen bei dem Verlust seines Wasserstoffs sich ganz indifferent gegen Chlor verhält, wesswegen es schwerlich anders betrachtet werden kann, als ein Körper, der sich zum Benzoyl verhält, wie das Benzoin zum Benzoylwasserstoff. Laurent hat übrigens seine Vermuthung, daß es Benzoyl sei, auf eine von Dumas gegebene Regel gestützt, daß nämlich, wenn Chlor einem organischen Körper Wasserstoff entzieht, ohne an dessen Stelle zu treten, es nur chemisch gebundenes Wasser zersetze, dessen Sauerstoff an seiner Stelle in die Verbindung eintrete. Wenn nun Benzoylwasserstoff bei der Verwandlung in Benzoin von  $C^{14}H^{10}O^2 + H^2$  in  $C^{14}H^{10}O + H^2O$  überginge, so wäre die Sache ganz deutlich; aber es ist weder Dumas's Regel, noch die angeführte Formel des Benzoins für etwas anderes zu halten, als für Vermuthungen, die noch des Beweises bedürfen, und welche vielleicht

durch weitere Erfahrung widerlegt werden. Gestützt auf seine Vermuthung, daß dieser Körper Benzoyl sei, versuchte er sein Verhalten zu einer Lösung von Kalihydrat. Er stellte sich vor, daß dabei entweder Wasserstoffgas, oder auch Benzoylwasserstoff entwickelt werden würde, während sich Benzoësäure mit dem Kali vereinige. Aber er erhielt weder Wasserstoffgas noch Benzoylwasserstoff, wiewohl sich wirklich Benzoësäure und ein ölartiger Körper, welcher concentrirte Schwefelsäure rosenroth färbte, mit dem Kali verband. Bei dieser Gelegenheit scheint Laurent nicht daran gedacht zu haben, daß auch die Bestandtheile des Alkohols an diesem Resultate Theil genommen haben können.

Löwig \*) hat das aus der Ahlkirsche (*Prunus Padus*) destillirte Oel analysirt, und gefunden, daß es blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff sei.

Oel aus der  
Rinde von  
*Prunus Pa-*  
*pus*.

Hesse \*\*) hat gefunden, daß, wenn Senf in einem Destillirapparate dem Durchgange von Wasserdämpfen ausgesetzt wird, derselbe kein flüchtiges Oel gibt, sondern sogar das Vermögen verliert, durch Vermischung und Destillation mit Wasser dasselbe zu liefern. Jedes Pfund Senf, besonders der schwarze, gibt dagegen 1 Drachme Oel, wenn er vorher zerstoßen und 12 Stunden lang in kaltem Wasser macerirt wird. Schon nach der ersten halben Stunde fängt der Senfgeruch an ganz erkennbar zu werden. In dieser Beziehung verhält sich also der Senf ganz gleich den bitteren Mandeln.

Senföl.

Fauré d. Aelt. \*\*\*) hat dieselbe Erfahrung gemacht und sie weit vollständiger entwickelt, als

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 556.

\*\*) Archiv der Pharm. XIV. 41.

\*\*\*) Journ. der Pharm. XXI. 464.

Hesse. Er hat gezeigt, daß warmes Wasser von  $+50^{\circ}$  der Entwicklung des Senföls noch nicht schadet. Der Senf erträgt sogar  $+75^{\circ}$ , ohne bedeutend von dem Vermögen, flüchtiges Oel zu liefern, zu verlieren. Aber bei  $+95^{\circ}$  hat er es für immer verloren. Er macht dabei aufmerksam auf die Nothwendigkeit, zu Senfteig und Fußbädern den anzuwendenden Senf einige Zeit vorher mit kaltem Wasser anzurühren, um alle davon zu erwartende Wirkung zu erhalten. Fauré erklärt, daß die Wirkung der Wärme auf der Coagulirung des Eiweißes beruhe, und führt zum Beweise eine Menge Versuche an. Inzwischen ist diese schon durch die Versuche über die Temperatur widerlegt, indem das Eiweiß unter  $+75^{\circ}$  coagulirt, durch welche Temperatur die Bildung des Oels nicht zerstört wird. Er hat gezeigt, daß Chlor, Säuren, Alkalien, verschiedene Metallsalze, Galläpfelinfusion, Alkohol, mit einem Worte, alle die Substanzen, welche das Eiweiß coaguliren, die Bildung des Oels verhindern. Jedoch fand er, daß Senf, der mit einer gleichen Menge Galläpfelpulvers vermischt war, noch Senfölgab, dessen Entwicklung erst auf den Zusatz einer doppelten Gewichtsmenge Galläpfelpulver aufhörte. Gleichwohl enthält ein gleiches Gewicht von dem Galläpfelpulver schon mehr Gerbsäure, als zur Verbindung mit dem Eiweiß nöthig wäre. Aether, welcher das Eiweiß coagulirt, hindert die Bildung des Oels nicht, welchen Umstand er auf die Weise erklärt, daß, wiewohl der Aether das Eiweiß in einen gelatinösen Zustand versetze, diese gallertartige Masse doch nach dem Verdunsten des Aethers in kaltem Wasser wieder löslich sei. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Nichtbildung des Oels auf et-

etwas Anderem beruht, woran der Zustand des Eiweisses wenig Theil hat.

Aschoff \*) hat einige Untersuchungen mit der krystallisirten Substanz angestellt, welche aus Senföl mit kaustischem Ammoniak erhalten wird, und dabei einige Beiträge zu Dumas's und Pelouze's Versuchen (Jahresb. 1835, p. 298.) geliefert. Diese Chemiker haben nämlich angegeben, daß die Lösung dieser Substanz in Wasser durch kein Reagens gefällt werde. Aschoff aber fand, daß sowohl Jod wie Brom daraus eine im Wasser nicht lösliche ölige Flüssigkeit abscheiden; daß etwas concentrirte Lösungen davon von salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Quecksilberoxyd, wenig von salpetersaurem Silberoxyd, aber mehr und mit gelbbrauner Farbe von Goldchlorid gefällt werden. Wird eine concentrirte Lösung des krystallinischen Körpers mit einer ebenfalls concentrirten Lösung des salpetersauren Silberoxyds vermischt, so entsteht ein käsiger, weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher allmählig braun wird, auch ohne Mitwirkung des Lichts. Der Niederschlag ist im Ueberschufs beider Fällungsmittel wieder auflöslich. Er ist ferner etwas in warmem Wasser auflöslich, wie auch in sehr verdünnter Salpetersäure, setzt sich aber beim Erkalten wieder ab. Wird der trockne Silberniederschlag erhitzt, so wird er mit einer Verglimmungs-Erscheinung zersetzt, wobei sich eine Menge Cyan entwickelt, welches nach Senföl riecht. Der Rückstand ist schwarz und unlöslich in Salpetersäure. Dieser Körper enthält Salpetersäure. Schwefelwasserstoff entwickelt daraus sowohl Salpetersäure, als auch Senföl, welches nach Aschoff seine ur-

---

\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 318.

sprünglichen Eigenschaften beibehält. Diese Verbindung verdiente gewiss näher untersucht zu werden.

Eine mit den vorhergehenden Angaben in Widerspruch stehende Erfahrung ist von Wittstock \*) gemacht worden. Bei zwei Versuchen fand er, daß 20 Pfund Senfmehl 12 bis 13 Drachmen Oel gaben, wenn sie unmittelbar vor der Destillation mit Wasser angerührt worden waren. Ließ er das mit Wasser gemischte Senfmehl 13 Stunden vor der Destillation stehen, so erhielt er  $12\frac{1}{2}$  Drachmen Oel, und wenn es mit 20 Quart von dem mit dem Oel überdestillirten Wasser angerührt wurde, so erhielt er bis zu  $18\frac{1}{2}$  Drachmen Oel, was davon herrührte, daß 20 Quart Senfwasser, für sich destillirt, 5 Drachmen Oel gaben. Wurden 8 Pfund Senfmehl mit 12 Pfund Wasser angerührt, und damit die Destillation in der Art angestellt, daß in die Flüssigkeit der Retorte Wasserdämpfe eingeleitet, und damit fortgefahen wurde, bis 5 Pfund eines milchigen Wassers übergegangen waren, so erhielt er aus dem geklärten Wasser 8 Drachmen Oel, und das Wasser hielt noch 72 Gran Oel aufgelöst zurück, was also 69 Gran auf 1 Pfund beträgt.

Fermentol.

Büchner \*\*) hat unsere Kenntnisse über die Bildung der flüchtigen, riechenden Oele, durch Einwirkung von Wasser- auf Pflanzenstoffe, bereichert, durch Entdeckung einer neuen Substanz, die durch Maceration von Gentiana Centaureum gebildet wird. Wird diese Pflanze 24 Stunden lang mit Wasser digerirt und dann destillirt, so erhält man ein riechendes Wasser, woraus man durch eine Concentrations-Destillation ein flüchtiges Oel erhalten kann, wel-

\*) Pharmaceut. Centralblatt, 1836, I. 10.

\*\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, III. 299.

ches er Fermentol (von fermentare und Oleum) genannt hat, und welches einen sehr starken, aber mehr widrigen als angenehmen Geruch besitzt. Die Eigenschaften desselben sind nicht näher bestimmt worden. Es reducirt verschiedene leicht reducirbare Metalloxyde. Bei meinem Aufenthalte zu Mainz, im vergangenen Sommer, hatte Herr Büchner, welcher daselbst Apotheker ist, die Güte, mir eine kleine Probe dieses Oels zu schenken.

Anthon \*) hat mehrere bisher angegebene Methoden geprüft, um die Verfälschung des Copaivabalsams mit fetten Oelen zu entdecken. Von diesen hat er die Behandlung mit kaustischem Kali am entscheidendsten gefunden. Man löst 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser, und kocht gleiche Gewichtstheile dieser Kalilauge und Balsam einige Stunden lang. Nach Abkühlung und Ruhe scheidet sich das reine Harzkali des Balsams klar von der überschüssigen Lauge ab, so daß es klar obenauf schwimmt. Enthielt dagegen der Balsam ein fettes Oel, welches sich verseift, so ist die Lauge trübe, und eine dritte Lage von margarinsaurem und ölsaurem Kali hat sich zwischen die Lauge und das Harzkali gelagert, deren Dicke nach dem Oelgehalt variirt; aber sie ist noch in einzelnen Seiseflocken auf dem Boden in der Lauge sichtbar, wenn das Oel auch nur  $\frac{1}{50}$  vom Gewicht des Balsams betrug.

Im vorigen Jahresb. erwähnte ich H. Rose's interessante Versuche über die Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität verschiedener Harze, welche in sofern zu einem fehlerhaften Resultate führten, daß Rose, im Vertrauen auf Blanchett's und Sell's Analysen dieser Harze (Jahresb. 1835,

*Harze.*  
Copaivabal-  
sam.

Harz von  
Tannen und  
Fichten.

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 330.



p. 303.), womit seine eigne Analyse nicht vollkommen übereinstimmte, es als entschieden betrachtete, daß die aus jenen Analysen abgeleitete Formel, zufolge welcher diese Harze Oxyde des Terpentins wären, richtig sei; woraus dann wieder folgen mußte, daß sie mit dem Camphor eine gleiche procentische Zusammensetzung hätten. Daß es sich jedoch damit nicht so verhalte, hat Hermann Trommsdorff \*) darzulegen gesucht durch eine Analyse des krystallisirten Harzes von Tannen und Fichten (Unverdorben's Sylvinsäure), die dann wieder eine erneuerte des nicht krystallisirten Harzes (Unverdorben's Pininsäure) von Seiten Liebig's \*\*) veranlafte. Ich werde hier die Resultate von Trommsdorff's, Rose's und Liebig's Analysen anführen.

	Sylvinsäure.		Pininsäure.	At.	Berechnet.
	Tr.	R.	L.		
Kohlenstoff	79,66	79,15	79,74	10	79,79
Wasserstoff	9,82	9,93	9,82	15	9,77
Sauerstoff	10,52	10,92	10,44	1	10,44

Diese Versuche stimmen also darin mit einander überein, daß sie darlegen, daß diese Harze 1 Atom Wasserstoff weniger enthalten, als Blanchett's und Sell's Analyse ergeben hat, und daß, wenn sie auf Kosten der Luft aus Terpentinsöl gebildet werden, aus 1 Atom Terpentinsöl,  $= C^{20}H^{32}$ , 1 Atom Wasser und 1 Atom Harz entstehen, dessen richtige Formel nach dem, was ich im vorigen Jahresb. gezeigt habe,  $= C^{20}H^{30}O^2$  zu sein scheint.

Harz aus  
Arbol à brea.

Dumas \*\*\*) hat ein krystallisirtes Harz, wel-

\*) Archiv der Pharm. XIII. 169.

\*\*) A. a. O. pag. 174.

\*\*\*) Journ. de Chim. medic. 2de Serie, I. 309.

ches Bonastre aus der Wurzel des Arbol à brea (l'arbre à brai) ausgezogen hatte, analysirt und aus 85,3 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 3,0 Sauerstoff  $= C^{86} H^{60} O$  zusammengesetzt gefunden. In Betreff seiner Zusammensetzung stimmt es also mit Gallensteinfett (Cholesterin) überein.

Nees u. Esenbeck d. J. \*) und Clamor-Gummi lacca. Marquart haben eine in den Handel gekommene schlechtere Sorte von Schellack (G. lacca in tabulis) untersucht, welche den Verdacht erregte, daß sie durch Ausziehen des G. lacca in granis (Körnerlack) erhalten worden war, nämlich durch Auflösen in Alkohol, der mit einer Säure versetzt worden sei, während es gewöhnlich durch Schmelzen erhalten wird. Im Ansehn glich diese schlechtere Sorte der besseren, war aber auf der Oberfläche etwas matter. Bei Vergleichung fanden sie in den verschiedenen Sorten:

	Falscher Schellack.	Körperlack, durch Wasser von 5 Procent Coccusroth befreit.	Echter Schellack von hellerer Farbe.
Lackstoff	31	25	—
Alphaharz	29	39	41
Betaharz	31	43	52
	60	82	93
Wachs	9	3	7

Uebrigens fanden sie, daß die Substanzen, welche in den verschiedenen Sorten enthalten sind, von gleicher Beschaffenheit waren. Bei diesen Versuchen haben sie diese Bestandtheile des Gummilacks studirt, und einige ihrer Eigenschaften näher bestimmt; um jedoch nicht in zu kleine Details einzugehen, muß ich in Betreff derselben auf die Abhandlung verweisen.

\*) Archiv der Pharm. XIII. 286.

Krystallisirte  
Substanz aus  
Guajac.

Landerer \*) fand, bei der Bereitung der Tinctura guajaci durch Maceration in der Sonne und bei der Auspressung der Flüssigkeit, auf dem Boden der Flasche abgesetzte Krystallgruppen von kleinen, weissen Nadeln, die geruchlos waren, aber einen bitteren, scharfen und zugleich brennenden und aromatischen Geschmack besaßen. Sie waren schmelzbar und konnten verflüchtigt werden, wobei jedoch ein Theil sublimirt und viel zersetzt wurde. Sie rötheten Lackmus, waren in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, aber auflöslich in kochendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten wieder nadel förmig auskrystallisirten. In kaustischen Alkalien waren sie unlöslich, kaustisches Ammoniak löste aber beim Kochen etwas davon auf. Sowohl salpetrige Säure wie Salpetersäure färbten sie grün, ohne sie aufzulösen. Dagegen hatte das in der Tinctur aufgelöste Harz die Eigenschaft verloren, durch Salpetersäure grün gefärbt zu werden. Salzsäure löste im Kochen etwas davon auf, was durch Alkali wieder daraus ausgefällt werden konnte.

Caoutchouc.

Van Geuns \*\*) gibt an, dafs, wenn man zur Auflösung des Caoutchoucs noch so reinen und concentrirten Aether anwende, 16 Unzen davon doch nicht mehr als 2 Drachmen Caoutchouc wirklich auflösten. Wenn man aber ein wenig Schwefelsäure (das Verhältnifs ist nicht angegeben) zufüge, doch so, dafs nicht zu viel hinzukomme, so wird das Caoutchouc in Menge aufgelöst und durch Verdunstung des Aethers in einem zur Bildung von Röhren, Cathedern u. s. w. anwendbaren Zustande erhalten.

\*) Buchner's Report. 2te Reihe, II. 94.

\*\*) A. a. O. pag. 392.

Ueber die Farbstoffe der Blumen sind von Clamor-Marquart \*) Untersuchungen angestellt worden. Diese Untersuchungen enthalten eine Menge Thatsachen, die jedoch nicht mit hinreichender Bestimmtheit angegeben sind, um den Leser in den Stand zu setzen, sie mit Sicherheit zu beurtheilen; sie haben zum Zweck, eine einfache Theorie für die Färbung der Blumenkronen zu entwickeln, welche jedoch bei bestimmterer Kenntniss der Farbstoffe vielleicht nicht die Zuverlässigkeit hat, die ihr Verfasser vermuthet. Diese Vorstellung kann in Folgendem zusammengefasst werden: Alle Kronenblätter sind beim ersten Anfange innerhalb des Körpers grün. Ihr grüner Farbstoff ist das allgemeine, gewöhnliche Blattgrün (Chlorophyll) der Pflanzen. Dieses Blattgrün erleidet dann beim Auswachsen Modificationen, wodurch es übergeht in ein oder zwei Farbstoffe, die einzigen, welche in den Kronenblättern enthalten sind, nämlich in einen blauen, welchen Marquart Anthokyan (von *άνθος*, Blume, und *κύανος*, blau) und einen gelben, den er Anthoxanthin (von *ξανθός*, gelb) nennt, die durch das Hinzukommen von Wasser oder dessen Bestandtheile in demselben Verhältnisse, wie sie in dem Wasser enthalten sind, in einander übergehen. Roth und Violett entsteht aus dem Blauen durch freie Säure, Schwarz oder Braun sind dieselben Farben, aber intensiver.

*Farbstoffe.  
Farbe der  
Blumen.*

In Betreff der Versuche über das Blattgrün, so wird dieser Farbstoff erhalten, z. B. aus Gräsern, wenn sie mit 84 procentigem Alkohol mehrere Tage hindurch in einer Temperatur zwischen  $-4-10^{\circ}$

---

\*) Die Farben der Blüthen. Eine chemisch-physiologische Abhandlung von Dr. L. Clamor-Marquart. Bonn, 1835.

und  $+15^{\circ}$  infundirt werden. Der Alkohol färbt sich dann schön grün, während das Gras seine Farbe verliert. Die bei  $+50^{\circ}$  verdunstete Tinctur hinterläßt einen grünen Rückstand, woraus Aether die Farbe auszieht, mit Zurücklassung einer extractartigen Substanz. Der Rückstand, nach Verdunstung des Aethers, ist grün und wachsartig. Alkohol von 84 Procent löst ihn nicht mehr vollständig auf, sondern färbt sich davon schön grün, und hinterläßt einen veränderten, pulverförmigen, dunkelgrünbraunen Rückstand. Wasser, womit das Blattgrün digerirt wird, verändert dessen Farbe in Gelb, ohne viel aufzulösen. 30procentiger Spiritus löst es hierauf mit gelber Farbe auf. Mit kaustischem Kali scheint es sich anfänglich nicht zu vereinigen, sondern es schwimmt während der Digestion auf der Flüssigkeit, in einem aufgeweichten Zustande; auf Zusatz von Wasser löst es sich aber mit gelbgrüner Farbe und Hinterlassung einer wachsähnlichen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit einer intensiv blaugrünen Farbe; gießt man auf die Säure eine Schicht 40procentigen Alkohol, so daß sie sich nicht mischen, so färbt sich die Säure dunkel indigoblau, und eben so auch die Alkoholschicht. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. löst das Blattgrün mit einer schönen grünen Farbe und Zurücklassung eines weichen Fettes auf; aus der grünen Lösung kann das Blattgrün mit kohlensaurem Kali gefällt werden, es enthält aber dann chemisch gebundene Salzsäure, wiewohl es sich übrigens zu Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen wie reines Blattgrün verhält.

Um aus den Blumenblättern die darin enthaltenen Farbstoffe auszuziehen, werden sie mit 85procentigem Alkohol übergossen, und damit einige Tage

Durch bei einer Temperatur von  $+15^{\circ}$  bis  $+25^{\circ}$  an einer halb dunklen Stelle stehen gelassen. Bisher ist wasserfreier Alkohol nöthig, um allen Farbstoff daraus zu erhalten. Von gelben Blumen sind die alkoholischen Lösungen gelb gefärbt, von blauen aber und violetten sind sie oft farblos, wie durch Verdunstung des Alkohols die Farbe verliert. Wird der Alkohol in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt ein Harz ungelöst zurück, welches bei gelben Blumen den Farbstoff enthält; der Farbstoff aber von blauen und rothen Blumen wird von Wasser aufgelöst, und hinterbleibt nach dessen Verdunstung in Gestalt eines gefärbten Extracts. Die von blauen Blumen hinterlassen ein gelbes Harz und ein farbloses Extract. Das Anthokyan ist eine blaue, violette oder rothe, extractähnliche Substanz, die sich in Wasser und 50- oder 60procentigem Alkohol auflöst, in Alkohol aber, Aether und ätherischen und fetten Oelen unlöslich ist. Durch Kochen in Wasser verliert es leicht seine Farbe, behält es sie in trockenem Zustande. Durch Kochen in Säuren bekommt es eine verschiedene Farbe von Roth, und wird, wenn Zink in die Lösung in Säuren gestellt wird, ganz entfärbt, erhält aber seine Farbe an der Luft wieder, wenn das Zink genommen wird. Von Basen wird es grün; mit Bleizucker fällt es grün, indem es mit dem Bleioxyd sich verbindet. Das Anthoxanthin wird in derselben Art gehalten, obschon das von einigen Blumen harzartig, unlöslich in Wasser und nur in Alkohol löslich ist; von andern Blumen aber ist es in Wasser löslich, und ein wenig in wasserfreiem Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es tief indigoblauer Farbe aufgelöst, woraus Mar-

quart schließt, daß es durch Verlust von Sauerstoff und Wasserstoff, welche in Gestalt von Wasser von der Säure aufgenommen werden, in Chlorophyll verwandelt werde, wiewohl er an einer andern Stelle angibt, daß, wenn Chlorophyll Wasser verliere, daraus Anthokyan entstehe. Inzwischen muß ich hinzufügen, daß die zur Stütze für diese Schlüsse angeführten Facta weit entfernt sind, überzeugende Kraft zu besitzen.

In einer späteren Abhandlung \*) hat er einige Versuche über den Farbstoff in *Hypericum perforatum* mitgetheilt, dessen Farbstoff gewöhnlich für Roth erklärt wird, wiewohl die Blumen gelb sind. Er zog die Farbe aus den frischen Blumenblättern mit 85procentigem Alkohol aus. Als der Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt war, hatte er ein gelbes Harz abgesetzt, und der schwächere Spiritus stellte eine rothe Lösung vor, welche noch mehr von dem gelben Harze absetzte, wenn sie weiter verdunstet wurde, während sie eine rothe Lösung blieb. Das gelbe Harz besaß die Kennzeichen des Anthoxanthins, z. B. sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe aufzulösen, und der rothe Farbstoff die des Anthokyans. Das Harz aus den trocknen Blumen ist durch Einmischung von Anthokyan röthlich gefärbt, und kann durch Aether, welcher dieses auflöst, davon befreit werden. Von dieser Beschaffenheit betrachtet er das *Hypericum-Roth* von Büchner.

Farbstoffe  
der Krapp-  
wurzel.

Runge \*\*) hat über die Krappwurzel und ihre Farbstoffe Versuche mitgetheilt, welche, wiewohl sie mehr technisches als theoretisches Interesse ha-

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, IV. 271.

\*\*) Verhandl. des Vereins zur Beförder. des Gewerbfl. in Preussen, 1835, Heft II.

ben, doch richtiger aufgefaßte Ansichten über die Farbstoffe dieser Wurzel enthalten, als die Versuche irgend einer seiner Vorgänger. Runge fand, daß aus dieser Wurzel sieben verschiedene Farbstoffe abgeschieden werden können, wovon sechs gefärbt, aber nur drei zum Färben anwendbar sind. Diese sind:

1. **K r a p p p u r p u r.** Dieser wird erhalten, Krapppurpur. wenn man die Krappwurzel bei  $+15^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  mit Wasser auslaugt, und hierauf die so gewaschene Masse mit einer starken Auflösung von Alaun auskocht. Auf 15½ Pfund Krapp, der wohl ausgewaschen worden war, nimmt man 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser zur ersten Auskochung, und 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser zu den anderen Auskochungen. Das erste Mal kocht man eine Stunde lang, und die anderen Male  $\frac{1}{2}$  Stunde. Beim Erkalten der siedend filtrirten Lösungen fällt eine rothbraune Substanz nieder, die abgeschieden wird, und aus der klaren rothen Alaunauflösung wird dann der Krapppurpur durch Schwefelsäure gefällt, wovon 3 Pfund mit 9 Pfund Wasser vorher verdünnt waren. Der Niederschlag ist erst nach einigen Tagen vollkommen abgeschieden. Sein Gewicht beträgt im trocknen Zustand ungefähr 1½ Loth. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser gewaschen, und hierauf, um Thonerde daraus auszuziehen, mit Wasser, dem Salzsäure beigemischt ist, ausgekocht; sodann wird er mit Alkohol ausgezogen. Nach Abdestillation des Alkohols bis zu einem gewissen Grade setzt sich aus dem Rückstande beim freiwilligen Verdunsten der Krapppurpur als ein krystallinisches Pulver ab, welches wieder in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst wird, worauf es sich beim Erkalten daraus reiner und meisten-



theils als ein krystallinisches Pulver abscheidet. Er ist nun ein leichtes Pulver von schön pomeranzenrother Farbe, und besitzt, in diesem Zustande folgende Eigenschaften: Er schmilzt beim Erhitzen zu einem dunkelbraunen, zähen Liquidum, das beim stärkeren Erhitzen einen rothen Dampf gibt, der sich theils als ein rother Anflug, theils als eine zähe, rothbraune Masse verdichtet. Hierbei wird er theilweise zersetzt, und der einmal sublimirte wird auf dieselbe Art theilweise zerstört, mit Zurücklassung von Kohle, ungefähr so, wie es der Fall mit dem Indigblau ist; das Sublimat enthält aber durchaus nichts Krystallinisches. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser löst er sich aber etwas mehr auf; die Lösung besitzt eine dunkle Rosafarbe; und läßt beim Erkalten nichts fallen. Von Alkohol und Aether wird er mit hoch pomeranzenrother Farbe aufgelöst. Wird die Lösung in Alkohol mit ein wenig Wasser vermischt, bis sie sich zu trüben anfängt, und dabei umgeschüttelt, so erhält die Flüssigkeit ein schillerndes Ansehn, was von einer Menge kleiner, seidenglänzender Krystalle herrührt, die sich abzuscheiden anfangen. Von Säuren nimmt er eine gelbe Farbe an; von verdünnten Säuren wird er beim Kochen aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in orangegefärbten Flocken ab. Von Alkalien wird er mit einer prächtig hochrothen Farbe aufgelöst. Der Krapppurpur hat zur Kalkerde eine so große Verwandtschaft, daß, wenn er mit einem Gemische von Wasser und Kreide gekocht wird, er sich damit vereinigt, so daß, wenn die Menge der Kreide hinreichend war, diese allen Krapppurpur aufgenommen hat. Der Krapppurpur ist ein anwendbarer Farbstoff, aber er ist nicht in dem sogenannten

Türkischroth enthalten, bei dem man ihn gerade zu entfernen sucht durch Zusatz von Kreide, die sich seiner bemächtigt.

2. Krapproth. Dieses ist vorzüglich in dem Krapproth. Niederschlage enthalten, der sich aus der kochendheiß filtrirten Alaun-Auflösung absetzt, worin es jedoch mit Krapppurpur gemischt ist. Von diesem wird es auf die Weise getrennt, daß man die Masse zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, sie dann in wenig Alkohol auflöst, und zu dieser Auflösung eine starke Auflösung von Alaun setzt, womit man sie dann bis zum Kochen erhitzt. Diese nimmt den Krapppurpur auf, und läßt das Krapproth zurück, welches derselben Behandlung so oft unterworfen werden muß, als sich die Alaunauflösung noch färbt. Wenn dieses nicht mehr statt findet, wird das Krapproth in Aether aufgelöst, und diese Lösung verdunstet; so wird es als ein braungelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches folgende Eigenschaften besitzt: beim Erhitzen schmilzt es zu einer orangegefärbten Flüssigkeit, welche sich mit Hinterlassung von wenig Kohle in gelben Dämpfen verflüchtigt, die sich zu glänzenden orangegefärbten Nadeln verdichten, welche ohne Absatz von Kohle aufs Neue sublimirt werden können. In kochendem Wasser wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, von kaltem Wasser aber nur wenig. Aus der kochendheissen Lösung fällt es beim Erkalten in orangegelben Flocken nieder. Alkohol und Aether lösen es mit rothgelber Farbe auf, und lassen es nach dem Verdunsten als ein braungelbes krystallinisches Pulver zurück. Wasser bewirkt in der Lösung in Alkohol dasselbe Schillern, wie in der des Krapppurpurs. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit purpurrother, und kaustisches

Kali mit veilchenblauer Farbe auf. Kocht man es mit einer gleichen Gewichtsmenge Kreide und Wasser, so erhält man eine dunkel purpurrothe Auflösung. Mit Kalkerdehydrat gibt es eine veilchenblaue Auflösung. Dieses Krapproth ist es, welches der eigentliche Farbstoff des türkischen Roths ist.

Krapporange.

3. Krapporange. Dieser Farbstoff gleicht dem Krapproth, von dem er sich hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Am leichtesten wird es auf folgende Weise bereitet: Man nimmt ungemahlene Wurzeln, und wäscht ihre Oberfläche mit kaltem Wasser wohl ab. Dann werden sie 16 Stunden lang in 8 Theilen Wasser von ungefähr  $+15^{\circ}$  eingeweicht. Das erhaltene Infusum ist braun und wird durch Mousselin filtrirt. Hierauf wird die Wurzel noch einmal in Wasser eingeweicht, und das Infusum auf gleiche Weise filtrirt. In der durchgegangenen Flüssigkeit findet man dann das Krapporange in kleinen, schillernden Krystallblättchen, welche nach 4 bis 6 Stunden Ruhe abgeschieden und auf Filtrirpapier abgewaschen werden. Der Niederschlag wird getrocknet, in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Lösung kochendheiß filtrirt, worauf es beim Erkalten niederfällt. Dieser Niederschlag wird dann auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Spiritus so lange gewaschen, bis eine Probe davon sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, ohne Eiumischung von Roth, auflöst. Nach dem Trocknen hat es folgende Eigenschaften: Gelbes Pulver, schmilzt zu einem dunkelbraunen Liquidum, gibt einen gelben Dampf, der sich zu einer gelbbraunen Masse verdichtet, die bei der Umsublimation Kohle absetzt. Es löst sich wenig in kochendem Wasser mit gelber Farbe, ein Theil des Aufgelösten scheidet sich aber beim Er-

kalten in orangegelben Flocken wieder ab. : Kalter Alkohol löst wenig davon auf. Kochender Alkohol gibt eine hochgelbe Auflösung, woraus beim Erkalten der größte Theil krystallinisch wieder niederfällt. Setzt man Wasser zu der Lösung in Alkohol, so entsteht darin dasselbe Schillern, wie bei den vorbergehenden Farbstoffen. Aether löst es leicht, und läßt es beim Verdunsten als ein hochgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Von kaustischem Kali wird es mit dunkeler Rosafarbe, und von Ammoniak mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Es hat, wie der Krapppurpur, die Neigung, sich mit Kreide zu verbinden. Es gibt weniger anwendbare Farben, als die vorbergehenden Farbstoffe.

4. **Krappgelb.** Dieses ist eine in Wasser lösliche, gelbe, extractähnliche Substanz, welche von Alkali roth wird. Runge scheidet es aus einer kalten Infusion des Krapps aus, indem er diese mit einem gleichen Volum Kalkwasser vermischt. Hierbei fällt eine dunkelrothe Kalkerdeverbindung nieder, welche neben den übrigen Farbstoffen das Krappgelb enthält. Diese Verbindung wird mit Essigsäure zersetzt, welche essigsaure Kalkerde und das Krappgelb auflöst, die übrigen Substanzen aber zurückläßt. Von diesen wird jedoch etwas mit aufgenommen, welches dann durch wollenes, mit Alaun gebeitztes Zeug ausgefällt wird. Wenn sich dieses nicht mehr färbt, wird die Lösung verdunstet. Dann löst man den Rückstand in Alkohol, mischt eine Lösung von Bleizucker in Spiritus hinzu, wodurch ein scharlachrother Niederschlag entsteht, welcher, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Lösung von Krappgelb liefert, die verdunstet wird. Es kann nicht mit Nutzen zum Färben angewandt werden. Runge hat versucht, die Resultate seiner Vorgänger

Krappgelb.

zu beurtheilen. Kuhlmann's Krapproth, aus einem Krappdecoct mit Schwefelsäure gefällt, enthält alle drei rothen Farbstoffe. Robiquet's Alizarin, durch Sublimation erhalten, ist wahrscheinlich ziemlich reines Krapproth. (Im Original findet sich Krapppurpur, was wohl ein Redactions- oder Druckfehler ist.) Es ist jedoch auch mit Krapppurpur vermischt, zumal er ebenfalls flüchtig ist, wiewohl er sich nicht in Krystallen sublimirt. Gauthier de Claubry's und Persoz's Farbstoffe des Krapps sind ebenfalls nur Gemische der nun angeführten Farbstoffe.

5. Krappbraun. Dieses bildet eine schwarzbraune, trockne Masse, die weder in Wasser noch Alkohol löslich ist. Die Darstellungsmethode ist nicht angegeben. Es taugt nicht zum Färben.

6. Krappsäure, eine nicht näher beschriebene farblose Säure, und

7. Rubiaceensäure, eine farblose Säure, welche durch Erhitzen mit Salzsäure in eine Substanz verwandelt wird, die die Salzsäure blau färbt. Zum Färben kann sie nicht dienen. Die näheren Angaben fehlen.

Alizarin.

Robiquet \*) hat seine Methode beschrieben, aus dem Krapp reines Alizarin zu erhalten. Die Wurzel wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Alkohol extrahirt. Das Alkohol-Extract wird mit kleinen Mengen Aethers wiederholt behandelt, um daraus ein Fett auszuziehen. Dabei nimmt der Aether auch Farbstoff weg. Der Rückstand wird getrocknet und sublimirt in einem geräumigen Platintiegel mit Deckel, bei so vorsichtig regulirter Hitze, daß die Operation eine halbe Stunde dauert. Man läßt ihn dann langsam mit dem Ofen ab-

\*) Journ. de Pharm. XXI. 387.

allen, wodurch man oft eine Menge zolllanger  
 erhält, die mit der Vorsicht herausgenom-  
 werden, daß keine Kohle hinzukommt. Aus  
 rückständigen Kohle kann man oft durch neue  
 noch eine Portion schöner Krystalle er-  
 Das mit Kupferoxyd verbrannte 'Alizarin  
 zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,062	37	71,096
Wasserstoff	3,744	24	3,764
Sauerstoff	25,194	10	25,140

So lange jedoch diese Analyse nicht durch eine  
 -Capacität controlirt worden ist, kann  
 Richtigkeit dieser Atomzahlen nicht beurtheilt

Robiquet \*) hat die Veränderungen näher  
 sucht, welche das Orcin oder der Orcinzucker  
 einer Verwandlung in Orcin oder Flechtenroth  
 die Einwirkung von Ammoniak erleidet, und  
 gefunden, daß diese Veränderung keinesweges  
 katalytischen gehört, sondern daß das Am-  
 vermöge seiner Bestandtheile zur Bildung  
 neuen Farbstoffs beiträgt. Trockner Orcin-  
 saugt Ammoniakgas ein, und gibt es in der  
 wieder ab, ohne eine Veränderung erlitten zu  
 Ist dagegen Wasser mit im Spiel, und hat  
 Zutritt, so geht unter Absorption einer  
 Menge Sauerstoffgas die Veränderung in  
 roth vor. Kaustisches Kali bringt diese Ver-  
 des Orcins nicht hervor, wiewohl es einen  
 zerstört und in einen löslichen brau-  
 Körper verwandelt. Der neugebildete Farb-

Orcin.

stoff enthält in seiner Mischung Stickstoff. Da kaustisches Alkali, womit der Farbstoff behandelt wird, kein Ammoniak daraus entwickelt; so scheint es deutlich zu sein, daß er nicht aus einer Verbindung dieses Alkali's mit dem neugebildeten electronegativen Körper besteht, sondern daß der Stickstoff im Ammoniak als elementarer Bestandtheil in den Farbstoff eingegangen ist. (Möglich wäre es doch, daß er zu der Klasse von Körpern gehörte, die wir Amide nennen.) Immer bleibt dieses Verhalten sehr bemerkenswerth.

Robiquet \*) fand den sublimirten wasserfreien Orcinzucker zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,574	18	68,345
Wasserstoff	6,826	22	6,817
Sauerstoff	24,598	5	24,838

Smilacin.

Im vorigen Jahresb., p. 337., führte ich Poggiale's und Thubeuf's Analysen des Smilacins an, und zeigte, daß ihre Resultate nicht mit der berechneten Formel übereinstimmten. Seitdem ist von Petersen \*\*) in Liebig's Laboratorium eine neue Analyse damit angestellt worden, nach welcher es zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,432	63,636	9	63,607
Wasserstoff	8,955	9,090	15	8,654
Sauerstoff	27,613	27,274	3	27,741

Smilacin in  
China nova.

Winckler \*\*\*) fand, daß wenn China nova eine Rinde, deren Abstammung nicht sicher bekannt

\*) Journ. de Pharm. XXI. 387.

\*\*) Annal. der Pharm. XV. 74.

\*\*\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, I. 179.

ist, und die bisweilen im Handel für eine wirkliche Chinarinde vorkommt, mit Aether behandelt, dieser dann wieder abdestillirt, und der Rückstand in der 16fachen Gewichtsmenge 80 procentigen Alkohols aufgelöst werde, eine fettige Substanz zurückbleibe. Die gelbe Lösung wird sehr leicht durch Thierkohle entfärbt; nach Abdestillation des größten Theils von Alkohol, Vermischung der zurückgebliebenen Auflösung in der Wärme mit ein wenig Ammoniak, um eine Portion Chinovasäure zurückzuhalten, und Zusatz von Wasser, wird ein weißes Pulver ausgeschieden, welches, wohl gewaschen und getrocknet, eine eigenthümliche Substanz ausmacht, die er Chinovabitter genannt hat. In diesem Zustande ist sie ein milchweißes Pulver, welches einen bitteren Geschmack besitzt, in Alkohol sich in allen Verhältnissen löst, auch in Aether löslich ist, aber wenig bemerkbar von Wasser aufgelöst wird. Die Alkohollösungen geben bei der freiwilligen Verdunstung einen krystallinischen Rückstand. Es schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einem dickflüssigen, gelblichen Liquidum, welches erstarrt harzähnlich und leicht pulverisirbar ist. Es kann nicht sublimirt werden, vereinigt sich nicht mit Basen oder Säuren, wiewohl es sowohl in Salzsäure, als auch in kaustischem Kali beim Kochen auflöslich ist.

Diese Substanz ist von Buchner d. J. näher untersucht worden, welcher gefunden hat, daß sie nicht allein in ihrem ganzen Verhalten zu Reagentien, sondern auch in ihrer Zusammensetzung vollkommen mit Smilacin übereinstimmt. Er fand, daß sie 8,53 Procent chemisch gebundenes Wasser enthält. Poggiale fand 8,56. Bei der Analyse gab sie 62,56 Kohlenstoff, 8,70 Wasserstoff und 28,73 Sauerstoff, was also sehr nahe mit dem vorherge-



henden Resultate und mit Poggiale's Versuchen übereinstimmt.

Narceïn.

Couërbe \*) hat das Narceïn (Jahresb. 1834, p. 259.) einer neuen Analyse unterworfen und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,018	14.	56,818
Stickstoff	4,760	1	4,656
Wasserstoff	6,637	20	6,626
Sauerstoff	31,585	6	31,900

Couërbe hat das Resultat der Atome nicht controliren können, weil er fand, daß dieser Körper keine basischen Eigenschaften besitzt und mit andern Körpern so lose Verbindungen eingeht, daß die Verhältnisse, in welchen er sich damit verbindet, sich nicht bestimmen lassen. Ich komme weiter unten auf das Narceïn zurück.

Meconin.

Couërbe \*\*) hat auch das Meconin (Jahresb. 1834, p. 306.) analysirt, mit Resultaten, die seine frühere Analyse etwas modificiren. Nach dieser Analyse besteht es aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,965	5	62,307
Wasserstoff	5,128	5	5,086
Sauerstoff	32,907	2	32,607

Auch diese Atomenzahl hat durch keine Verbindung mit andern Körpern controlirt werden können.

Producte der  
Behandlung  
des Meconins  
mit Chlor.

Der Körper, welcher aus Méconin durch Chlor erzeugt wird (Jahresb. 1834, p. 309.), und welcher von Couërbe Acide mechlorique genannt worden

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 151.

\*\*) A. a. O. pag. 148.

ist, in der Vermuthung, daß er Chlor enthalte, ist ebenfalls von ihm analysirt worden, nachdem er jedoch einem Reinigungs-Process unterworfen worden war, darin bestehend, daß er ihn in kaustischem Kali auflöste, die kochendheisse Lösung mit Salpetersäure vermischte, worauf die Säure beim Erkalten in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln ansetzte, die wenig in kaltem Wasser auflöslich sind. Diesen electronegativen Körper, welcher im Aeußern viel Aehnlichkeit mit Benzoësäure hat, fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,404	14	49,600
Wasserstoff	4,070	14	4,049
Sauerstoff	46,526	10	46,351

Zur Verwunderung findet man dabei keine Versuche angegeben, welche beweisen, daß darin kein Chlor enthalten sei, was doch sehr wahrscheinlich wäre, so wie auch kein Versuch angestellt worden ist, um die Sättigungs-Capacität und den Wassergehalt dieser Substanz zu bestimmen; Umstände, die alle drei von so großem Gewicht sind, daß man die Analyse als noch gar nicht gemacht annehmen kann, wenn auch die angeführten Resultate einmal richtig befunden werden sollten.

Bei der Behandlung des Meconins mit Chlor entstehen zwei verschiedene Substanzen, von welchen die eine harzähnlich ist, und von der andern, welche krystallinisch ist, durch Behandlung mit kaltem Alkohol getrennt werden kann. Sie macht einen großen Theil der Masse aus. Die erhaltene Lösung ist sauer und enthält Chlor; das Harz wird daraus mit Wasser gefällt, und um dieses von Chlor zu befreien, mit einer Lösung von kohlensaurem Na-

tron gekocht, welche es dann rein zurückläßt. Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	47,297	5	46,987
Wasserstoff	3,777	5	3,835
Sauerstoff	48,926	4	49,178

Auch hier konnte die Analyse nicht durch die Sättigungs-Capacität controlirt werden. Bei allem diesen kann man fragen: Wenn in der Masse, die durch Einwirkung des Chlors entsteht, wirklich Chlor enthalten ist, wiewohl sie während des ganzen Versuchs bis zum Schmelzen erhitzt wurde; das Chlor aber doch nicht einen Bestandtheil der dabei entstehenden Substanzen ausmacht, in welcher Form bleibt dann das Chlor mit diesen Körpern verbunden? Und ferner, wenn der harzähnliche Körper nach der Analyse das Radical des Meconins mit einer doppelten Menge von Sauerstoff verbunden enthält, und wenn der krystallisirte Körper ebenfalls viel mehr Sauerstoff enthält, woher kommt aller dieser Sauerstoff? oder wohin kam alles Uebrige, welches fortgeschafft werden müßte, wenn das Meconin dazu allein den Sauerstoff hergegeben hätte, zumal da Couërbe selbst angibt, daß das Meconin durch diese Einwirkung von Chlor bis zu  $\frac{1}{3}$  an Gewicht zunimmt? Man kann nicht genug empfehlen, bei dergleichen Untersuchungen die Arbeit nicht halb vollendet zu verlassen, weil das Letztere, oder die nicht erledigte Hälfte oft die wichtigsten Entdeckungen enthält, und eben so oft die erstere Hälfte corrigirt, abgesehen davon, daß sie immer dazu beiträgt, dem, was man zu finden glaubt, Sicherheit zu ertheilen.

Couërbe gibt an, aus 40 Pfund Opium 1 Unze

Narcotin,  $1\frac{1}{2}$  Unze Codein, 6 Drachmen Narcein, 1 Unze Thebain und 50 Unzen Morphin erhalten haben. Das Gewicht des Narcotins wurde nicht bestimmt.

Pelletier \*) hat gefunden, daß sich das Nar-  
 cein am besten reinigen lasse, wenn es in einer (Narcein.  
 wachen kochenden Lauge von kautstischem Kali Pelletier's  
 gelöst, und dann die Lösung mit Essigsäure ein- Versuche.)  
 mal übersättigt werde, worauf es beim Erkalten  
 auskrystallisire. Pelletier fand auch, daß  
 von Säuren zwar aufgelöst, damit aber nicht ver-  
 ändert werde, sondern, daß es, wenn die Lösung  
 der Wärme gesättigt sei, beim Erkalten rein aus-  
 krystallisire. Inzwischen führt er einen Versuch an,  
 welcher doch für die basische Natur des Narceins  
 sprechen scheint. Wenn man Salzsäuregas über  
 Narcein leitet, so wird eine Portion von dem Gas  
 gezogen, und das Narcein färbt sich röthlichgelb.  
 Wenn man hierauf ein wenig Wasser hinzu, so nimmt  
 es eine schöne blaue Farbe an; von so viel Was-  
 ser, als zur Auflösung des Ganzen erfordert  
 wird, erhält man eine farblose Auflösung, aus wel-  
 cher das Narcein unverändert durch Ammoniak aus-  
 gefällt werden kann. Das Narcein verbindet sich  
 mit Jod, und die Verbindung ist so dunkelblau,  
 daß sie schwarz aussieht. Durch Auflösen dersel-  
 ben in kochendem Wasser erhält man eine farblose  
 Lösung, aus welcher sie beim Erkalten mit blauer  
 oder rother Farbe niederfällt. In dem letzteren  
 Fall hat sie Jod verloren. Durch fortgesetztes Ko-  
 chen kann sie so viel Jod verlieren, daß sie sich  
 beim Erkalten farblos absetzt. Die rosafarbene Ver-  
 bindung scheint ein bestimmter niedriger Verbin-

\*) Journ. de Pharm. XXI. 573.

ungsgrad zu sein, und kann aus der blauen durch Maceration mit zweifach kohlensaurem Kali erhalten werden. Neutrales kohlensaures Kali läßt nur Narcein zurück.

Pseudomor-  
phin.

Pelletier \*) hat ferner eine neue krystallisirte Substanz aus dem Opium beschrieben, welche er Pseudomorphin nennt, aus dem Grunde, weil sie, gleichwie das Morphin, die Eisenoxydsalze blau färbt, und daher leicht damit verwechselt werden könnte. Diese Substanz findet sich nicht in jedem Opium. Bei der großen Morphin-Fabrication in Pelletier's Fabrik ist es nur zwei Mal gefunden worden, und immer in dem Opium aus der Levante. Diese Opiumsorte gibt stets, wenn ihre in Wasser aufgelösten Theile mit Ammoniak gefällt werden, ein mit Narcotin stark untermischtes Morphin. Als dieses Morphin mit kaustischem Natron behandelt wurde, welches das Narcotin ungelöst zurückließ, und man die Lauge hierauf mit Schwefelsäure übersättigte, fällte Ammoniak daraus das Morphin; als aber die filtrirte Lösung verdunstet wurde, blieb sie schwach sauer, und setzte eine weißliche Substanz in glimmernden Blättchen ab, welche, von Neuem in vielem kochenden Wasser aufgelöst, von Neuem anschossen. Diese Blättchen sind eine Verbindung des Pseudomorphins mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie 0,0833 enthält. Ob diese ein schwefelsaures Salz sind, und Pseudomorphin also eine Basis ist, hat Pelletier durchaus nicht angeführt. — Von dieser Verbindung löst Wasser bei  $+14^{\circ}$  0,0013 seines Gewichts, kochendes Wasser aber bis zu 0,08, was beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Um die Schwefelsäure daraus abzuscheiden, muß

---

\*) Journ. de Pharm. XXI. 575,

Die kochendheisse Lösung mit ein wenig Ammoniak versetzt werden, worauf das Pseudomorphin daraus krystallin auskrystallisirt, und die Blättchen nicht mehr so glänzend, wie vorher, ausfallen. Es ist nun viel schwieriger in Wasser löslich als vorher. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es aufgelöst; in Alkohol von 0,833 ist es etwas löslich. Von Wasser, welches kaustisches Ammoniak enthält, wird es nicht mehr, als von bloßem Wasser, aufgelöst. Setzt man dem Wasser aber Kali oder Natronhydrat zu, so wird es davon in grosser Menge aufgelöst. Mit Säuren kann es ausgefällt werden, hält aber immer eine Portion von der Säure zurück. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es wenig aufgelöst, in grösserer Menge von verdünnter Salzsäure; und noch mehr von Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Salpetersäure bringt damit dieselbe Reaction hervor, wie mit Morphin; es wird davon intensiv roth und am Ende in Oxalsäure verwandelt. Mit neutralen Eisenoxydsalzen, besonders mit Eisenchlorid, wird es, gleichwie Morphin, blau gefärbt. Von dem Eisenchlorid wird es in merklicher Menge aufgelöst, und die blaue Lösung wird beim Kochen schmutzigbraun, und wenn sie mit Ammoniak gesättigt wird, fällt sehr wenig daraus nieder, aber die Flüssigkeit wird weinroth. Es kann nicht sublimirt werden, geht bei der trocknen Destillation ein Oel und ein saures Wasser, woraus Kali Ammoniak entwickelt. Es läßt eine voluminöse Kohle zurück, ohne Rückstand verbrennbar. Nach Magendie's Versuchen ist es nicht giftig. Pelletier hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,74	54	53,41
Wasserstoff	5,81	36	5,41
Stickstoff	4,08	2	4,57
Sauerstoff	37,37	14	36,19

Das Atomgewicht ist dann = 3809,38. Einem aufmerksamen Leser dieser Untersuchung kann es nicht entgehen, daß das Pseudomorphin basische Eigenschaften haben müsse, und daß die von Pelletier angeführte Eigenschaft, sich in einem so ungleichen Grade in verdünnten Säuren aufzulösen, davon herrühren kann, daß es mit mehreren Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, schwerlösliche Salze gibt. Berechnet man aber das Atomgewicht nach Pelletier's Analyse der Schwefelsäure-Verbindung, worin er 8,83 Proc. Schwefelsäure fand, so wird es 5715,4. Es würde eine unwahrscheinlich große Anzahl von Wasser-Atomen voraussetzen, um diese Atomgewichte durch einen Wassergehalt im Salze auszugleichen. Man findet nicht, daß Pelletier den so leichten Ausweg versucht habe, trocknes salzsaures Gas über Pseudomorphin zu leiten, um die Richtigkeit des aus der Analyse berechneten Atomgewichts zu prüfen; mit einem Worte, diese Untersuchung gehört zu denen, welche erneuert werden müssen, bevor man weiß, welchen Werth sie hat.

#### Salicin.

Winter hat das Salicin in Krystallen von  $\frac{1}{4}$  Zoll Länge und 1 Linie Durchmesser erhalten. Diese Krystalle sind in Betreff ihrer Form von Pleischl\*) beschrieben und abgebildet worden. Sie waren ein gerades rhombisches Prisma.

---

\*) Baumgärtner's Zeitschrift, III. 322.

De Konink \*) hat in der Wurzelrinde von Phloridzin. Kirsch-, Aepfel- und Pflaumenbäumen eine neue krystallisirte Substanz entdeckt, die er Phloridzin (von *φλοιός*, Rinde, und *ρίζα*, Wurzel) genannt hat. Sie wird auch, wiewohl in geringerer Menge, aus der Rinde des Stammes erhalten. — Sie findet sich nicht in der Wurzelrinde der Mandel-, Pfirsich-, Apricosen- oder Wallnussbäume. Das Phloridzin wird erhalten, wenn die frische, eben gesammelte Wurzelrinde bei  $+50^{\circ}$  mit Spiritus rectificatus 8 bis 10 Stunden lang infundirt, und der Alkohol aus der Infusion größtentheils wieder abdestillirt wird, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten das Phloridzin in Krystallen absetzt. Diese werden in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt und wieder zum Krystallisiren gebracht. Man erhält etwa 5 Proc. vom Gewicht der frischen Wurzelrinde. Das Phloridzin besitzt einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln von matt weißer, bisweilen in's Gelbe sich ziehender Farbe; beim langsamen Verdunsten größerer Portionen erhält man es bisweilen in langen Nadeln oder Tafeln. Bei  $+20^{\circ}$  wird es in 1000 Theilen Wasser aufgelöst. Bei  $+100^{\circ}$  wird es von Wasser in allen Verhältnissen aufgelöst. Von wasserfreiem Alkohol wird es aufgelöst, von Aether aber nur sehr unbedeutend. Sein spec. Gew. = 1,4298. Bei  $+100^{\circ}$  verliert es 7 Procent Krystallwasser. Es schmilzt bei  $+108^{\circ}$  und siedet bei  $+177^{\circ}$ . Bei  $+193^{\circ}$  fängt es an zersetzt zu werden; es gibt dabei ein wenig Benzoësäure, Essigspiritus und ein schweres Oel. Diese letzteren zeigen sich erst, wenn die Masse

\*) Annal. der Pharm. XV. 75. 258.



über  $+300^{\circ}$  erhitzt wird. Da hier von einem Siedepunkt die Rede ist, der niedriger sei, als der Zersetzungspunkt, so sollte man glauben, daß es zwischen  $+177^{\circ}$  und  $+193^{\circ}$  unverändert sublimirt werde, aber darüber findet sich kein Wort erwähnt. Concentrirte Säuren lösen das wasserhaltige Phloridzin auf, ohne es zu zersetzen, das wasserfreie aber wird davon zersetzt und in eine braune, harzähnliche Substanz verwandelt. Concentrirte Essigsäure und Alkalien lösen es unverändert auf. Die Salzbilder entwickeln damit Wasserstoffsäuren, und lassen eine in Wasser unlösliche, aber in Alkohol lösliche, harzähnliche Verbindung zurück. Die Metallsalze werden von den Auflösungen des Phloridzin's im Allgemeinen nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxyd gibt damit einen braunen Niederschlag; Eisenchlorid färbt sich damit dunkelbraunroth, ohne den geringsten Niederschlag. Bleiessig gibt damit einen reichlichen weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird, und aus 57,26 Bleioxyd und 42,74 Phloridzin besteht. Nach der Analyse ist es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet
Kohlenstoff	50,905	50,10	14	51,388
Wasserstoff	5,569	5,77	18	5,393
Sauerstoff	43,526	43,13	3	43,219

Dieses gibt das Atomgewicht  $= 2082,48$ ; die Bleiverbindung aber gab es zu 1040,88, was gerade nur halb so viel ist; sie würde also eine Verbindung von 2 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom Phloridzin voraussetzen.

De Konink gibt an, daß er in dieser Substanz ein kräftiges Heilmittel gegen das kalte Fieber entdeckt habe.

Das Phloridzin ist auch von Petersen analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,955	56,921	4	56,942
Wasserstoff	5,826	5,810	5	5,810
Sauerstoff	37,219	37,274	2	37,248

Nach seiner Analyse ist das Atomgewicht = 536,95, welches verdoppelt = 1073,90 sein, und einigermaßen der Analyse der Bleiverbindung entsprechen würde, in der Art, daß 1 Atom Bleioxyd mit 2 Atomen Phloridzin verbunden wäre. Berechnet man das Atomgewicht nach dem von De Konink gefundenen Wassergehalt, so stimmt dieses nicht mit jener überein. Eine von diesen Analysen muß unrichtig sein, weil bei ungefähr gleichem Wasserstoffgehalt der Unterschied nicht durch einen bestimmten Wassergehalt in einer der beiden Proben erklärt werden kann.

Hünefeld \*) hat aus der Wurzel von *Primula veris* eine krystallisirte Substanz ausgeschieden, die er Primulin nennt. Sie wird erhalten, wenn man das durch Kochen der Wurzel mit Wasser bereitete Extract eintrocknet, dann pulverisirt und mit 85- bis 90procentigem Alkohol auskocht. Die Lösung wird mit ein wenig Bleiessig vermischt, um fremde Substanzen auszufällen, und dann der Alkohol zum großen Theil abdestillirt, worauf sich aus dem Rückstande das Primulin absetzt. Die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Mutterlauge gibt noch mehr davon. Durch erneuerte Auflösung in Alkohol und Umkrystallisirung wird es rein erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die bisweilen

Primulin.

---

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 58.

kreuzweis verwachsen sind, oder in Körnern. Es besitzt weder Geruch, Geschmack noch Farbe, wird leicht von kaltem Wasser, ziemlich leicht und besonders in der Wärme in verdünntem Spiritus, aber gar nicht in kaltem wasserfreien Alkohol oder in Aether aufgelöst. Die Metallsalze werden dadurch nicht gefällt. In der Wärme wird es zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. In der *Primula auricula* ist es nicht enthalten.

Quassiin.

Winckler \*) hat aus *Quassia amara* eine bittere krystallisirende Substanz erhalten, die er Quassiin nennt. Sie wird erhalten, wenn man fein pulverisirtes *Lignum quassiae* mit 80procentigem Alkohol auszieht, und das Alkoholextract hierauf mit kochendheissem Wasser behandelt, welches die mit Harz und einigen andern Substanzen verunreinigte bittere Substanz auflöst. Dann wird die Auflösung im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher dann wieder verdunstet, und der Rückstand in Wasser aufgelöst wird, welches eine harzähnliche Substanz ungelöst zurückläßt. Die gelbe Lösung wird mit Blutlaugenkohle entfärbt, und hierauf bei gelinder Wärme verdunstet, wobei das Quassiin in feinen, weissen Nadeln anschießt. Aus dem Wasserextracte der *Quassia* kann man das Quassiin nicht krystallisirt erhalten. Es ist leichter in Alkohol als in Wasser löslich, aber es krystallisirt nicht aus Alkohol, sondern bildet nach dessen Verdunstung einen harzähnlichen, farblosen Rückstand. Von Aether wird es beinahe nicht aufgelöst. Winckler glaubt, daß das Quassiin basisch sei; es reagirt auf Sulfo-sinapisin alkalisch, und seine Lösung wird von rei-

---

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, IV. 85.

nem Gerbstoff und von Sublimat gefällt. Salze scheinen damit nicht hervorgebracht zu sein; auch ist keine Prüfung gemacht, ob es Stickstoff enthalte. Bis auf Weiteres muß es also am besten sein, dieser Substanz unter den krystallisirten Pflanzenstoffen im Allgemeinen einen Platz anzuweisen.

Geiger \*) hat die Wurzelrinde von *Cornus florida*, welche in Nordamerika als Fiebermittel gebraucht wird, und in welcher Carpenter eine Pflanzenbase gefunden zu haben glaubte, die er Cornin nannte, untersucht. Geiger fand darin zwei krystallisirbare Substanzen, wovon die eine sehr bitter schmeckt, sich in Alkohol und Wasser löst, sauer reagirt, und von den versuchten Salzlösungen nur den Bleiessig und das salpetersaure Silberoxyd fällt. In höherer Temperatur wurde sie zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. Die andere war allem Anscheine nach ein krystallisirendes Harz. Der Mangel einer hinreichenden Menge von Rinde verhinderte die weitere Untersuchung dieser Substanzen. Inzwischen fand er keine Spur von einer Pflanzenbase. Geiger schlägt vor, den electronegativen krystallisirenden Körper Cornin zu nennen.

Cornin.

Trommsdorff der Aeltere hat die in der Rinde der Rosskastanie enthaltene schillernde Substanz \*\*) einer ausführlichen Untersuchung unter-

Schillerstoff.  
Aesculin.

\*) Archiv der Pharm. XVI. 206.

\*\*) Diese Substanz hat viele verschiedene Namen erhalten. Polychrom, welcher unpassend ist, weil er vielfarbig bedeutet, also eine Unrichtigkeit enthält. Enallochrom, welcher Name unnöthigerweise lang ist. Schillerstoff, welcher nur der deutschen Sprache angehört und in keine andere Sprache übertragen werden kann; und endlich Aesculin, welchen Namen ich vorziehe, weil er kurz ist, und weil die Rinde von *Aesculus Hippocastanum* davon mehr enthält, als andere Pflanzen, worin es enthalten ist.

worfen. (Ich verweise in Bezug auf diese Substanz auf das, was im Jahresb. 1829, p. 279., von Raab, Jahresb. 1833, p. 274., von Minor, und Jahresb. 1835, p. 322., von Kalbrunner mitgetheilt worden ist.) Die Extractionsmethode von Trommsdorff ist folgende: Man digerirt 1 Theil gepulverte Rinde mit 8 Theilen 80 procentigen Alkohols, der am Ende damit aufgeköcht, und dann warm davon abfiltrirt wird. Diese Operation wird noch ein Mal mit 4 Theilen Alkohols wiederholt. Der Alkohol wird nun bis auf  $1\frac{1}{2}$  Theil abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen; erst nach einigen Wochen hat sich das Aesculin abgesetzt. Man rührt es dann mit ein wenig eiskalten Wassers an, welches daraus den Extractivstoff aufnimmt, preßt es zwischen Papier und wäscht es noch ein Paar Mal mit ein wenig eiskaltem Wasser. Diese Waschwasser werden nicht weggegossen. Hierauf wird das Aesculin in einem kochenden Gemische von 5 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, woraus es sich beim Abkühlen wieder ausscheidet. Dieses muß mehrere Male wiederholt werden, um es farblos und so rein zu erhalten, daß es auf Platinblech ohne Zurücklassung von Asche verbrennt.

Die Waschwasser werden mit einer siedend-heißen Auflösung von Hausenblase gefällt. Der gerbsaure Leim wird dann abgetrennt und durch Kneten mit heißem Alkohol ausgezogen; die dabei erhaltenen Lösungen liefern nach dem Verdunsten noch mehr unreines Aesculin.

Das reine Aesculin ist farblos, gleicht im Ansehn der kohlen sauren Talkerde, und hängt sich fest an das Filtrirpapier. Aus einer kochend-heißen Lösung in Wasser abgesetzt, ist es blättrig und sieht wie

wie Borsäure aus; unter dem Microscop zeigt es sich aber als ein Haufwerk von kleinen Nadeln. Es besitzt keinen Geruch, aber einen etwas bitteren Geschmack, der Weidenrinde nicht unähnlich. Bei  $+10^{\circ},5$  löst Wasser  $\frac{1}{672}$  seines Gewichts auf, bei  $+25^{\circ}$  aber  $\frac{1}{376}$ . Kochendes Wasser löst 0,711 seines Gewichts auf und erstarrt damit beim Erkalten. Das Auskrystallisirte enthält Wasser, das es bei  $+100^{\circ}$  verliert, die Quantität des Wassers ist aber so ungleich, daß nicht bestimmt werden konnte, ob es chemisch gebunden, oder vielmehr hygroskopisches sej. Das getrocknete nimmt in der Luft  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Procent an Gewicht zu. Seine Lösung in kaltem Wasser ist beim Durchsehen farblos, bei reflectirtem Lichte aber blau; diese Eigenschaft wird durch Zusatz von Brunnenwasser, vermöge seines Gehalts an kohlensaurer Kalkerde, erhöht. Das blaue Schillern ist noch bemerkbar, wenn das Wasser auf 1 Million und 500,000 Theilen nur 1 Theil Aesculin enthält. Ein Theil Aesculin wird von 24 Theilen kochenden Alkohols von 0,790 spec. Gew. aufgelöst, wovon sich das Meiste als ein äußerst feines Pulver wieder abscheidet. Wasserfreier Aether löst fast nichts davon auf, enthält er aber ein wenig Wasser, so wird es etwas davon aufgelöst. 17 Theile eines Gemisches von 5 Theilen wasserfreien Alkohols und 1 Theil Aether lösen beim Kochen 1 Theil Aesculin auf, und halten nach dem Erkalten bis auf  $+10^{\circ},5$  nur  $\frac{1}{50}$  von dem Aufgelösten zurück. Die Auflösung des Aesculins im Wasser verliert durch Zusatz von Säuren das Farbenspiel gänzlich. Die Alkalien und alkalischen Erden färben die Lösung weingelb und vermehren das Farbenspiel sehr bedeutend. Sie halten das Aesculin in ihrer in der Wärme gesättigten Auflösung zurück, und die durch

sie hervorgebrachte gelbe Farbe wird wohl durch Säuren vermindert, aber doch nicht weggenommen. Chlorwasser färbt die Lösung roth, braunroth und dunkelgelb, und zerstört das Farbenspiel; Zusatz von Kalk- oder Barytwasser macht die Farbe dunkler und stellt das Farbenspiel wieder her. In der Wärme schmilzt das Aesculin unter Aufblähen zu einer dunkelbraunen Masse, die wie verbrannter Zucker riecht. Bei der trocknen Destillation erhält man zuerst dunkelgelbe Dämpfe, die sich zu einer pomeranzengelben, in Wasser löslichen, sauren, ammoniakfreien Masse condensiren; dann folgt ein wenig Brandöl und wenig Gas. In der Retorte bleibt Koble.

Die Lösungen des Aesculins röthen Lackmuspapier. In diesem Falle verhält es sich also wie eine Säure, sein Verbindungsvermögen aber ist so geringe, daß keine bestimmte Verbindungen erhalten werden konnten. Mit Alkalien und alkalischen Erden trocknet es zu einer braunen, in Alkohol und Wasser löslichen, formlosen Masse ein, deren Lösung ein prächtiges Farbenspiel zeigt. Mit Metallsalzen erhält man keine Niederschläge in keiner der jetzt angeführten Lösungen.

Trommsdorff d. J. \*) hat das Aesculin analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden:	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,452	8	52,370
Wasserstoff	4,876	9	4,809
Sauerstoff	42,672	5	42,811

Das Atomgewicht = 1167,654 konnte durch die Analyse einer zuverlässigen Verbindungsproportion nicht controlirt werden.

---

\*) Archiv der Pharm. XIV. 205.

Buchner und Herberger\*) haben das Aesculin auch in der Rinde der Esche, und Jonas\*\*) hat sowohl in der Chinarinde, als auch in dem schwefelsauren Chinin eine schillernde Substanz gefunden, die auf Zusatz von Säuren schillerte, und welche also wohl nicht Aesculin ist.

Rigatelli\*\*\*) hat folgende Methode angegeben, um aus dem isländischen Moose den bitteren Stoff auszuziehen: Man übergießt 1 Theil fein zerstoßenen isländischen Moores mit 6 Theilen Spiritus von 0,900, kocht es damit  $\frac{1}{2}$  Stunde, filtrirt, preßt, behandelt den Rückstand mit 2 Theilen kalten Wassers, mischt das abfiltrirte Wasser zu der spirituösen Flüssigkeit, läßt die Flüssigkeit sich klären, setzt dann auf jedes Pfund Moos 7 Drachmen concentrirter Schwefelsäure zu, die vorher mit 18 Pfund Wasser verdünnt war, mischt alles wohl durch, und läßt die bittere Substanz sich ausfällen, nimmt sie dann auf ein Filter, und wäscht sie mit kaltem Wasser ab. Man kann sie hierauf krystallisirt erhalten, wenn man 1 Theil der bitteren Substanz durch Kochen in 24 Theilen Spiritus auflöst, die Lösung mit 54 Theilen kochenden Wassers vermischt, sodann mit  $\frac{1}{8}$  ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure versetzt, und dann langsam erkalten läßt, wo sie sich in krystallinischen Körnern ausscheidet. Von 1 Pfund Moos erhält man  $2\frac{1}{2}$  Drachme Moosbitter. Es ist löslich in kochendem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, und enthält chemisch gebundenes Wasser. Stellt man Eisen in ein Gemisch von Moosbitter und Wasser, so färbt

Moosbitter  
aus *Cetraria*  
*islandica*.

\*) Buchner's Repert. XLIX. 249.

\*\*) Annal. der Pharm. XV. 268.

\*\*\*) A. a. O. pag. 54. 859.



dieses sich roth und verändert seinen bitteren Geschmack beinahe in einen metallischen. Die Lösungen des Moosbitters färben Eisenoxydul-Lösungen roth, und fällen sie, wenn hinreichend zugesetzt worden, mit rother Farbe. Das Moosbitter fällt dabei ganz nieder. Schwefelsaures Kupferoxyd gibt unter gleichen Umständen einen hellgrünen Niederschlag. — Rigatelli führt an, dafs man im nördlichen Italien das Moosbitter mit Vorthail als Surrogat für Chinasalze anwende, und dafs er es zu diesem Zweck fabrikmäfsig bereite.

#### **Berberin.**

Buchner und Herberger \*) haben das von ihnen entdeckte Berberin (Jahresb. 1833, p. 275.) einer neuen und vollständigeren Untersuchung unterworfen, wobei es ihnen glückte, dasselbe rein zu erhalten. Die Bereitungsmethode ist folgende: Man übergiefst die zerschnittene Wurzel mit kochendem Wasser, und digerirt sie damit einige Stunden lang. Die Infusion wird dann abgegossen und neues Wasser aufgegossen, und dieses noch einmal wiederholt. Die Infusionen werden hierauf bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet, und dieses Extract mehrere Male mit 82procentigem Alkohol behandelt, bis dieser keinen bitteren Geschmack davon mehr annimmt. Dann wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, und der Rückstand 24 Stunden lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen. Während dieser Zeit schiefst daraus das Berberin in federförmigen Krystallen an, von welchen man die schmierige Mutterlauge auf Leinen abtropfen läfst; die Krystalle wäscht man dann mit ein wenig kalten Wassers ab. Das Berberin wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, aus welcher gesättigten

---

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 1.

Auflösung es beim Erkalten sich absetzt. Aus dem Waschwasser und den Mutterlaugen erhält man durch erneuerte Concentrirung eine neue Portion Berberin. Um es völlig rein zu erhalten, wird es bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es dann beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Diese Umkrystallisirung muß oft noch einmal wiederholt werden. Die Krystalle werden mit kaltem Spiritus gewaschen und dann getrocknet. Die frische Wurzel liefert 1,3 Procent Berberin.

In diesem Zustande ist das Berberin ein zerreibliches, schönes, hellgelbes Pulver, welches aus feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht, die um so größer sind, je langsamer man die Lösung erkalten gelassen hatte. Es besitzt keinen Geruch, aber einen starken, lange anhaltenden bitteren Geschmack. Ueber  $+100^{\circ}$  erhitzt, wird es röthlich, nimmt beim Erkalten aber seine gelbe Farbe wieder an. In stärkerer Hitze wird es braun. Bei  $+130^{\circ}$  schmilzt es unter Aufblähen; zwischen  $+160^{\circ}$  und  $+200^{\circ}$  entwickelt es den Geruch nach angebranntem Horn und läßt eine schwer einzuläschernde Kohle. Bei der trocknen Destillation gibt es eine gelbe Flüssigkeit, die Ammoniak enthält. 500 Theile Wasser von  $+12^{\circ}$  lösen 1 Theil Berberin mit gelber Farbe auf. In warmem Wasser ist es in allen Verhältnissen auflöslich. Eine schwächere Lösung ist gelb, eine concentrirte gelbbraun gefärbt. Seine Lösungen reagiren auf Lackmus und andere Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch. Ein Theil Berberin bedarf 250 Theile kalten Alkohols zur Auflösung. Von kochendem wird es in weit größerer Menge aufgelöst, so daß es beim Erkalten daraus auskrystallisirt. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleum und rectificirtem Brandöl ist es un-

löslich; aber es wird etwas aufgelöst von Laven-  
 delöl, Terpentinöl und von fetten Oelen, beson-  
 ders unter Beihülfe von Wärme. Durch eine kleine  
 Menge Chlor wird es blutroth und löslich im Was-  
 ser. Leitet man Chlor in seine Lösung, so ent-  
 steht ein brauner Niederschlag, und die Flüssigkeit  
 wird darauf blafsbraun. Der braune Niederschlag  
 ist unlöslich im Wasser, theilweise löslich in ko-  
 chendem Alkobol, vollkommen löslich aber in ver-  
 dünnter kaustischer Kalilauge, woraus er durch Sä-  
 ren wieder ausgefällt wird. Brom und Jod haben  
 darauf keinen Einfluss. Concentrirte Mineralsäuren  
 zerstören es. Die Schwefelsäure gibt damit eine oli-  
 vengrüne Lösung, in welcher Wasser einen braunen  
 Niederschlag erzeugt, der unlöslich in Alkohol ist,  
 sich aber in kaustischem Kali auflöst, und durch  
 Säuren daraus wieder abgeschieden wird. Salpeter-  
 säure löst es unter heftiger Entwicklung von rothen  
 Dämpfen auf, zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die  
 beim Erhitzen beinahe ihre Farbe verliert und am  
 Ende Oxalsäure liefert. Phosphorsäure und Chlor-  
 wasserstoffsäure verändern das Berberin nicht. Es-  
 sigsäure, Traubensäure, Weinsäure, Citronensäure  
 und Oxalsäure lösen das Berberin auf, und aus die-  
 sen Auflösungen setzt es sich beim Verdunsten un-  
 verändert wieder ab. Von Eichengerbsäure wird es  
 in braunen Flocken gefällt. Es verbindet sich mit  
 Alkalien, Erden und Metalloxyden. Diese Verbin-  
 dungen sind im Allgemeinen braun gefärbt; Säuren  
 stellen daraus aber das Berberin mit gelber Farbe  
 wieder her. Mit Kali, Natron und Ammoniak er-  
 hält man Verbindungen, die in kleinen braunrothen  
 Krystallen anschiefsen. Kalkwasser fällt das Ber-  
 berin nicht. Die Lösung desselben in warmem Was-  
 ser fällt beinahe alle Metallsalze, indem es sich mit

dem Metalloxyde verbindet und damit niederfällt. Gelbe Niederschläge erhält man durch die Salze von Quecksilberoxyd und beiden Zinnoxiden, so wie durch Silber, Antimon, Kobalt und Mangan-salze; pomeranzengelbe durch die Chloride von Eisen, Gold und Platin, und durch salpetersaures Wismuthoxyd; grüne, durch die Salze von Kupfer und Nickel. Gefällt wird es dagegen nicht durch die Salze von Bleioxyd (nicht einmal durch Bleiessig), Zinkoxyd und Eisenoxydul.

Setzt man die Lösung des Berberins in warmem Wasser zu den Auflösungen verschiedener Haloïd-salze, so entstehen merkwürdige Niederschläge. In den Lösungen von Bromkalium und Jodkalium entsteht ein voluminöser hellgelber, in der von Cyankalium ein rothgelber, in Wasser löslicher, in der von Cyaneisenkalium ein gelbgrüner, in Alkali löslicher und mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau bildender, in der von Schwefelcyankalium ein hellgelber, und endlich in der von Schwefelkalium ein reichlicher gelbbrauner Niederschlag. In der Lösung von Chlorkalium bildet sie keinen Niederschlag. Diese Verbindungen sind nicht näher untersucht worden, ungeachtet der theoretischen Wichtigkeit ihrer Bildung. Im krystallisirten Zustande enthält das Berberin Wasser, und verliert dieses bei  $+100^{\circ}$ ; die Menge desselben ist nicht bestimmt.

Das bei  $+110^{\circ}$  getrocknete Silberoxyd-Berberin besteht nach einer Mittelzahl von drei wenig von einander abweichenden Versuchen aus:

Berberin . . . . .	74,02
Silberoxyd . . . . .	25,98

Nach dieser Analyse ist das Atomgewicht = 4135,8, und die Sättigungscapacität = 2,416. Durch

Verbrennung des bei  $+110^{\circ}$  getrockneten Berberins mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,23	33	61,16
Wasserstoff	5,49	36	5,44
Stickstoff	4,03	2	4,29
Sauerstoff	29,25	12	29,11

Hiernach ist das Atomgewicht = 4124,00, die Uebereinstimmung ist also so vollkommen, als sie erhalten werden kann.

Das Berberin kann als gelbfärbende Substanz, ohne Beizung, auf Leinen, Baumwolle, Wolle und am schönsten auf Seide befestigt werden. Durch Beizung mit Zinn wird die Farbe schöner und dauerhafter.

Bittere Substanz der Rhabarberwurzel.

Peretti \*) hat folgende Methode angegeben, um den bitteren Stoff der Rhabarberwurzel zu isoliren: Man bereitet aus der Wurzel ein Decoct, filtrirt und entfärbt es mit Blutlaugenkohle, welche den bitteren Stoff nebst Rhein, d. h. den gelben Farbstoff (Jahresb. 1836, p. 323.), ausfällt. Die Kohle wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, welcher den bitteren Stoff nebst etwas Farbstoff auflöst. Der Alkohol wird dann mit ein wenig Wasser vermischt, und ersterer abdestillirt. Hierauf wird der Rückstand getrocknet und mit Aether behandelt; dieser läßt Extractabsatz, und nach dem Verdunsten eine weiche gelbliche Masse zurück, während das Rhein an den Kanten auskrystallisirt. Das Rhein wird mit Baumwolle, die in ein wenig Alkohol getaucht ist, weg-

---

\*) Pharmac. Centralblatt, 1835, pag. 52 u. 856.

genommen. Dann wird die weiche Masse mit destillirtem Wasser wiederholt geknetet, hierauf in wenigem Aether aufgelöst und der Verdunstung überlassen. Man erhält dann eine durchscheinende, hellgelbe, harte und leicht pulverisirbare Masse, die sich beim Kauen an die Zähne befestigt, und darauf einen bitteren Geschmack im Munde zurückläßt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol schmeckt höchst bitter und wird durch Wasser milchig getrübt.

Nees von Esenbeck \*) und Clamor-Marquart haben den Milchsaft von *Ficus elastica* untersucht, und dabei die besonders bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, daß der, welcher aus den abgeschnittenen Holzzweigen ausfließt, Caoutchouc enthält, daß aber der, welcher aus den grünen Schößlingen austropft, Viscin oder Vogelleim enthält. Der letztere trocknet zu einer schmutziggrünen, weichen und klebenden Masse ein, welche, wenn sie nach einander mit Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen worden ist, an Aether ein Gemisch von Viscin und wenig Wachs abtritt, welches Wachs dann mit kochendem Alkohol weggenommen werden kann. Dabei bleibt dann das Viscin weiß und klebend zurück, so daß es in lange Fäden gezogen werden kann.

Viscin.

Zeller \*\*) hat gefunden, daß, nachdem man aus den gequetschten und mit wenig Wasser gekochten Beeren von *Sambucus Ebulus* den Saft durch Pressen abgeschieden, und die Masse mit Wasser ausgewaschen hat, Viscin zurückbleibe, das

\*) Archiv der Pharm. XIV. 43.

\*\*) Pharmac. Centralblatt, 1835; pag. 217.

mit Aether ausgezogen werden kann, der dann beim Verdunsten ein grünes Viscin hinterläßt.

*Gährungs-  
producte.  
Prüfung des  
Biers.*

Fuchs \*) hat eine Methode angegeben, um mit Leichtigkeit in wenigen Stunden das Bier und gegohrene Getränke auf ihren Gehalt an Alkohol und nicht flüchtigen Bestandtheilen prüfen zu können. Man kocht 1000 Gran des Biers in einem Glaskolben, bis alle Kohlensäure und aller Alkohol ausgetrieben sind. Dann wird der Rückstand gewogen, und bis zur völligen Sättigung reines Kochsalz darin aufgelöst. Dabei wird genau so viel Kochsalz aufgelöst, als das in der Flüssigkeit enthaltene Wasser auflösen kann, was zwischen 0° und +46° ein Theil Chlornatrium auf 36 Theile Wasser beträgt. Das Aufgelöste wird auf die Weise bestimmt, daß man mehr fein zerriebenes Kochsalz abwägt, als die Flüssigkeit aufzulösen vermag; man bestimmt nun das Volumen des Salzes in einer graduirten Röhre, worin sodann die Auflösung geschehen soll, und bestimmt hernach das Volumen des Ungelösten. Das Einzelne des Verfahrens bei dieser Sättigung ist noch nicht angegeben. Das aufgelöste Kochsalz entspricht einer 36fachen Menge von Wasser. Was die gewogene Flüssigkeit mehr wog, besteht in Extractivstoff, Zucker, Gummi u. s. w. — Hierauf löst man in ungekochtem gewogenen Bier so viel Kochsalz auf, als es aufzulösen vermag; dadurch wird die Kohlensäure ausgetrieben, die durch den Gewichtsverlust bestimmt werden kann. Die Extract-Menge ist schon vorher bekannt; man weiß also, wie viel von dem abgewogenen Bier aus Alkohol und Wasser besteht. Dieses Alkoholgemische löst nicht so viel Kochsalz wie reines Wasser auf, weil

---

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 317.

der Alkohol das Wasser mit dem Kochsalze theilt, Fuchs beabsichtigt, in tabellarischer Form bestimmen zu wollen, wie man aus der aufgelösten Menge von Kochsalz die Menge des Alkohols zu berechnen habe. Es ist klar, daß ein solches Verfahren auch beim Wein, Obstwein, Meth u. s. w. anwendbar sei.,

Connell \*) hat untersucht, wie sich der wasserfreie Alkohol verhält, wenn man eine electrische Säule sich durch denselben entladen läßt. Er fand, daß  $1\frac{1}{2}$  Drachmen Alkohol von 0,798 spec. Gew. bei  $+19^{\circ}$ , worin beinahe  $\frac{1}{4}$  Gran Kali aufgelöst enthalten war, d. h. welcher  $\frac{1}{2}$  Procent Kali aufgelöst enthielt, bei der Ausladung einer 72paarigen Säule von 4zölligen Platten, in  $2\frac{1}{2}$  Stunde  $2\frac{1}{2}$  Cubic-Zoll Gas gab, welches bloß an dem negativen Leitungsdrathe entwickelt wurde, und welches reines Wasserstoffgas war; zugleich wurde kohlensaures Kali gefällt, und die Flüssigkeit durch eine neugebildete Substanz roth gefärbt. Wurde derselbe Alkohol ohne Kali der Ausladung einer 216paarigen Säule ausgesetzt, so gab er an den negativen Leiter ebenfalls etwas Gas, und dieses war Wasserstoffgas. In dem Alkohol wurde eine harzartige Substanz gebildet. Mit  $\tau\sigma\sigma\tau$  Kali versetzt, gab er deutlich mehr Gas. Aus diesen Versuchen schließt Connell, daß Wasser zersetzt werde, wofür er darin eine Bestätigung fand, daß eine gleich große Menge Wasserstoffgas, wie die aus dem Alkohol erhaltene, in einem mit Wasser gefüllten Rohr entwickelt wurde, durch welches er den Strom hindurchleitete. Aber dieser Schluß ist weit entfernt richtig zu sein. Wenn Kalihydrat in dem Alkohol

Verhalten des Alkohols bei der Entladung der electrischen Säule.

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 487.



aufgelöst ist, so wird immer das Wasser, welches das Hydrat enthält, frei und zersetzt, wenn sich das Kali mit Kohlensäure verbindet. Wenn aber aus den übrigen Bestandtheilen des Alkohols Kohlensäure und Harz gebildet werden, so findet man leicht, daß der entsprechende Wasserstoff frei werden muß, und es ist ganz gleichgültig, ob man sich vorstellt, daß dieses durch eine gleichartige electrochemische Theilung, oder durch Zersetzung des Wassers geschieht; ich meine, durch Trennung der Bestandtheile auf Abstand, oder durch Bildung von Wasser auf dem positiven Leiter, und hierauf erfolgende Zersetzung dieses Wassers. Der einzige Schluß, welcher mit einiger Sicherheit aus Connell's Versuchen gezogen werden kann, ist also der, daß bei der Zersetzung des Alkohols kohlenfreies Wasserstoffgas entwickelt wird; daß aber dieser Wasserstoff von in dem Alkohol enthaltenen chemisch gebundenen Wasser herrührt, beweisen sie nicht.

Connell fand ferner, daß reiner, wasserfreier Aether durch die Säule nicht zersetzt werde.

Alkohol mit  
Kalium.

Guérin-Vary \*) hat die Wirkung des Kaliums auf wasserfreien Alkohol untersucht. In einer tubulirten Retorte, die in kaltes Wasser eingesenkt und an eine tubulirte Vorlage gekittet war, goß er 60 Grammen wasserfreien Alkohols, warf dann eine kleine Kugel Kalium hinein, und verschloß sie mit dem Stöpsel. Das Kalium wurde unter Gasentwicklung oxydirt; wenn die Kugel verschwunden war, setzte er eine andere hinzu, und fuhr damit fort, bis auf neuen Zusatz kein Wasserstoffgas mehr

---

\*) Journ. für pract. Chemie, V. 267.

entwickelt wurde. Dann erwärmte er die aus dem Wasser genommene Retorte gelinde, und warf auf's Neue Kalium hinein, bis auch jetzt kein Wasserstoffgas mehr entwickelt wurde. Die Wärme trieb er nicht höher als  $+100^{\circ}$ , weil sonst das Gemisch sich erst gelb und dann bräunlich färbte. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte Kalihydrat in farblosen, zweiflächig zugespitzten Krystallen, wodurch die Masse zuletzt wie erstarrt aussieht. Er verdünnte sie dann mit ihrem doppelten Volum Wasser, und sättigte darin das Kali durch eingeleitetes Kohlensäuregas bis zum Bicarbonat, darauf destillirte er einen Theil von der Lösung ab, und sättigte diesen mit Chlorcalcium, wodurch sich eine Flüssigkeit absonderte, die durch Destillation in 2 verschiedene getrennt werden konnte, wovon die eine flüchtiger als die andere war. Die flüchtigere von diesen ist farblos, besitzt einen durchdringenden Geruch, aber einen weniger scharfen Geschmack als Alkohol. Ihr spec. Gewicht war bei  $+23^{\circ},5$   $=0,79952$ . Sie kochte bei  $+79^{\circ}$  und einem Druck von  $0^{\circ},758$ , und erstarrte nicht bei  $-20^{\circ}$ . Sie brennt wie Alkohol. Die Mittelzahl von 3 übereinstimmenden Analysen, deren Zahlenwerthe jedoch nicht angegeben worden sind, gibt ihre Zusammensetzung  $=C^{11}H^{24}O^6$ , was 3 Atome Alkohol vorstellen würde, von welchen das eine 1 Atom Kohlenwasserstoff verloren hat; denn 3 Atome Alkohol sind  $=(C^4H^{12}O^2) \times 3 = C^{12}H^{36}O^6$ ; wird hiervon 1 Atom Kohlenstoff und ein Doppelatom Wasserstoff abgezogen, so bleibt die angegebene Formel. Die weniger flüchtige Flüssigkeit wurde in geringerer Menge erhalten; sie besaß einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sie mischte sich mit Wasser und Alkohol, wurde

aber nicht weiter untersucht. Keine dieser Flüssigkeiten glich dem Aether.

Weinschwefelsäuren.

Liebig \*) hat die Weinschwefelsäuren einer erneuerten Untersuchung unterworfen. Seine Versuche haben die Angaben Marschand's (Jahresbericht 1836, p. 346.) völlig bestätigt, dass nämlich die Weinschwefelsäure eine Verbindung der Schwefelsäure mit Aether und nicht mit Alkohol ist; er ging dann über zur Untersuchung der Säuren, welche von Magnus (Jahresbericht 1834, p. 333.) entdeckt und von ihm Aethionsäure und Isäthionsäure genannt wurden sind. Diese Säuren werden durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure in Alkohol oder Aether erhalten. Liebig's Untersuchung führt zu dem Resultat, dass die Isäthionsäure eine besondere, mit der Weinschwefelsäure isomerische Säure, die Aethionsäure aber ein Gemische von Weinschwefelsäure, Isäthionsäure und einer anderen, noch nicht richtig untersuchten Säure ist, die eine grössere Sättigungscapacität besitzt, und mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als die Weinschwefelsäure.

Liebig bereitete die Isäthionsäure auf folgende Weise: Es wurde bei 0° kalt gehaltener Aether mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure gesättigt. Es ist nicht zu verhindern, dass dabei nicht auch schweflige Säure gebildet werde. Die Masse bekam am Ende die Consistenz eines Syrups. Dieser wurde mit einem gleichen Volum neuen Aethers wohl vermischt, und dann 4 Volum Wasser hinzugesetzt, wodurch unveränderter Aether und darin aufgelöstes Weinöl abgeschieden wurden, welche abgenommen wurden. Dann wurde die saure Flüssigkeit 3 Stunden lang gekocht, und das dabei

---

\*) Annal. der Pharm. XIII. 27.

verdunstete Wasser fortwährend ersetzt, oder so lange, bis jede Spur von schwefliger Säure und Alkohol daraus abgedunstet war. Dabei färbte sich die Flüssigkeit braun. Jetzt wurde sie mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, filtrirt und zur Hälfte verdunstet. Es setzte sich auf der Oberfläche ein Salzhäutchen ab, von welchem Salz sie beim Erkalten noch mehr gab. Dieses Salz ist das Baryterdesalz der nicht untersuchten Säure. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, welcher daraus noch mehr von demselben Salze ausfällte, welches abfiltrirt wurde; nachdem die Lösung bis zur dünnen Syrupsdicke abgedunstet worden war, krystallisirte aus diesem die isäthionsaure Baryterde ganz rein aus. Dieses Salz, so wie seine Säure, haben die Eigenschaften und Zusammensetzung, welche Magnus davon angegeben hat. Das Kupfersalz krystallisirt in regulären, durchscheinenden, meergrünen Octaëdern, ist an der Luft unveränderlich, verliert zwischen  $+100^{\circ}$  und  $+130^{\circ}$  10,3 bis 10,5 Proc. Wasser, und wird weiß und wasserfrei. Das Kalisalz krystallisirt am leichtesten von allen Salzen dieser Säure, theils in rhombischen Prismen, theils in grossen durchscheinenden Blättern, und enthält kein Wasser. Es kann bei  $+300^{\circ}$  bis  $+350^{\circ}$  ohne Verlust zu einem farblosen Liquidum geschmolzen werden, und erstarrt zu einer porzellanartigen, im Bruche faserigen Masse. Es ist löslich in Alkohol, und krystallisirt aus dieser in der Wärme gesättigten Lösung.

Das eben erwähnte schwerlöslichere, in Alkohol unlösliche Baryterdesalz löst sich in 40 Theilen kochenden Wassers auf, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in glänzenden, vierseitigen Blättchen, die dem chlorsauren Kali gleichen.

Es erträgt  $+200^{\circ}$  ohne Zersetzung. Darüber entwickelt sich daraus Wasser, schweflige Säure und Schwefel, mit Zurücklassung von schwefelsaurer und schwefligsaurer Baryterde, ohne dass der Rückstand besonders verkohlt erscheint. Durch Schwefelsäure zersetzt, liefert es 66,8 bis 67 Proc. schwefelsaurer Baryterde. Bei einer später damit angestellten Analyse fand er es zusammengesetzt aus:

Schwefel . . . . .	18,515
Sauerstoff . . . . .	32,212
Kohlenstoff . . . . .	3,517
Wasserstoff . . . . .	1,722
Baryterde . . . . .	44,033

was der Formel  $S^2O^7CH^6 + Ba$  entspricht; aber Liebig gibt keine Vermuthung über die Verbindungsweise an.

Wiewohl die Isäthionsäure isomerisch ist mit der Weinschwefelsäure, so glaubt Liebig doch Grund zu der Vermuthung zu haben, dass sie eine Verbindung von Unterschwefelsäure und einem andern Körper, als Aether, ist, auf die Weise entstanden, dass, wenn wasserfreie Schwefelsäure und Aether vereinigt werden, sich anstatt  $C^4H^{10}O + 2\ddot{S}$  eine Verbindung von  $C^4H^8O + \ddot{S} + H$  erzeugt, in welcher das Wasser sich dann mit den Salzen vereinigen muss, und nicht bei  $+300^{\circ}$  bis  $+350^{\circ}$  daraus auszutreiben wäre. Zu dieser Annahme wurde er durch folgenden Versuch veranlasst: Wenn das Salz mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entsteht eine Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, welches unter Aufblähen der Masse, die sich dabei nicht schwärzt, fortgeht. Wird aber das geschmolzene Salz aufgelöst und mit Salzsäure behandelt,

delt, so riecht es nach schwefliger Säure! und gibt mit Chlorbarium nur halb so viel Niederschlag, als es geben sollte, wenn der Schwefel darin als Schwefelsäure vorhanden wäre. — Diese Angaben sind von dem größten Interesse. Es ist jedoch für einen unpartheiischen Beurtheiler schwer, aus den angegebenen Thatsachen mit einiger Sicherheit ein Resultat über ihre Richtigkeit zu ziehen. So lange man nicht einsieht, wovon die Entwicklung von reinem Wasserstoffgas abhängt, oder wohin dabei die Kohle kommt, kann es, meines Erachtens, grössere Wahrscheinlichkeit haben, daß die schweflige Säure durch Reduction von Schwefelsäure gebildet werde, als daß bei  $+ 350^{\circ}$  in einem Kalisalze chemisch gebundenes Wasser zurückbleibe. — Mit einem Worte, die Sache kann noch keineswegs als entschieden betrachtet werden.

Im Jahresb. 1834, p. 336., erwähnte ich eines Kalkerdesalzes, welches durch Zersetzung des Alkohols mit Chlor und Sättigen mit Kalkerde, oder durch Behandlung des Alkohols mit unterchlorigsaurer Kalkerde erhalten worden war. Hayes, welcher dieses Salz entdeckte, betrachtete es als eine Verbindung der Kalkerde mit Weinchlorwasserstoffsäure. Es ist hierauf von Schoedler \*) untersucht worden, welcher fand, daß, wenn es mit Kali zersetzt, dann abgedunstet und hierauf mit 35 procentigem Alkohol behandelt wird, dieser Chlorkalium zurücklasse und essigsaurer Kali auflöse, weshalb dieses Salz also das von Fritzsche entdeckte, im Jahresb. 1835, p. 155., beschriebene Doppelsalz von essigsaurer Kalkerde und Chlorcalcium zu sein scheint.

Weinchlor-  
wasserstoff-  
säure.

\*) Annal. der Pharm. XIV, 38.

Weinarsenik-  
säure.

Felix d'Arcet \*) hat gefunden, daß die Arseniksäure in concentrirtem Zustande bei der Behandlung mit Alkohol eine Weinarseniksäure bildet, die der Weinphosphorsäure analog zusammengesetzt ist, nämlich  $= \text{As} + 2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ . Das Nähere ist noch nicht bekannt geworden.

Xanthogen-  
säure.

Zeise \*\*) hat seine Versuche über die Xanthogensäure wieder aufgenommen; er hat ihre Sättigungscapacität und Zusammensetzung genügender, und durch eine Menge unter sich übereinstimmender Versuche bestimmt, welche die im vorigen Jahresberichte, p. 377., mitgetheilte Analyse des Kalisalzes vollkommen bestätigen. Das Resultat davon ist, daß die Xanthogensäure, so wie sie mit Basen in ihren von Wasser befreieten Salzen verbunden ist, besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefel	56,411	4	56,440
Kohlenstoff	31,930	6	32,169
Wasserstoff	4,508	10	4,377
Sauerstoff	7,151	1	7,014

Werden diese zusammengepaart, so erhält man  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} + 2\text{CS}^2$ , d. h. eine Verbindung von einem Atom Aether mit 2 Atomen Schwefelkohlenstoff. Sie ist also eine der Weinschwefelsäure analoge Säure, mit dem Unterschiede, daß 2 Atome Schwefelsäure in der letztern ersetzt werden durch 2 Atome Schwefelkohlenstoff; sie ist Aetherschwefelkohlenstoff. Wird die Xanthogensäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure aus einer Lösung des xanthogensauren Kali's abgeschieden, was unter künstlicher Abkühlung ge-

\*) L'Institut, No. 135. p. 394.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 487.

schehen muß, wenn die Säure sich erhalten soll, so erhält man sie in wasserhaltigem Zustande. Dieses bietet eine äußerst merkwürdige Zersetzungsercheinung dar, welche zugleich die oben angeführte Zusammensetzung auf die überzeugendste Weise darlegt. Sobald sie bis auf  $+24^{\circ}$  erwärmt wird, fängt sie an trübe zu werden, erhitzt sich, geräth in's Kochen, und wenn der Versuch in einem Destillations-Apparate geschieht, so destillirt zuerst ein wenig reiner Schwefelkohlenstoff über, hierauf eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, und am Ende geht reiner Alkohol über. Diese Zersetzung geschieht eben sowohl mit Wasser, als wenn die Säure vorher mit Chlorcalcium davon befreiet war; wenn aber Wasser zugegen ist, so geht Schwefelkohlenstoff allein über, und dann bei höherer Temperatur Weingeist. In diesem Falle wird der Alkohol aus dem chemisch gebundenen Wasser der Säure gebildet, indem sich dieses mit dem Aether verbindet. Es scheint ganz offenbar zu sein, daß der Aetherschwefelkohlenstoff sich mit oxydirten Basen verbindet, weil der Schwefel sonst nicht hinreichte, Schwefelkohlenstoff zu bilden. Seine Sättigungscapazität ist 7,014, oder gleich dem Sauerstoffgehalte des Aethers, und sein Atomgewicht  $= 1475,679$ . Diese Säure wird immer gebildet, wenn eine stärkere Base, z. B. Kali, sogar in kohlensaurem Zustande, auf eine Lösung des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol einwirkt. Aber sie wird aus alkoholfreiem Aether, worin Schwefelkohlenstoff aufgelöst ist, gebildet; ein Umstand, welcher mehr als hinlänglich den Unterschied zwischen chemischer Verbindung und bloßer Auflösung klar macht.

Außerdem hat er einige neue Untersuchungen in Betreff ihrer Salze angestellt. Das Kalisalz,



dessen Lösung zuerst über Chlorcalcium und hierauf über Schwefelsäure im luftleeren Raume verdunstet wird, bleibt wasserfrei zurück, und verliert in einer Temperatur bis zu  $+200^{\circ}$  nichts an Gewicht; geht die Temperatur aber darüber, so entstehen daraus kohlen-saures Kali, Mercaptan und eine dem Thial-äther sehr ähnlicher Körper. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes wird beim Kochen in einem Destillationsgefäße zersetzt, und dabei destilliren Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Alkohol über, während in der Retorte eine Lösung von kohlen-saurem und unterschwefligsaurem Kali zurückbleibt, die mit Kalium-Sulfocarbonat mit Ueberschuß an Basis vermischt ist. Eine Lösung in wasserfreiem Alkohol kann ohne Zersetzung bis zur Trockne abdestillirt werden; enthält der Alkohol aber nur 8 bis 10 Procent Wasser, so entsteht dadurch eine theilweise Zersetzung. Wird der Lösung im Wasser ein Ueberschuß von Kalihydrat zugefügt, so wird das Salz beim Kochen ebenfalls zersetzt, aber das was übergeht ist nur Mercaptan. Das Natron-salz kann krystallisirt erhalten werden, wenn seine Lösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunstet wird. Es bildet theils farblose, durchscheinende rhomboidische Tafeln, theils eine dem Eis ähnliche Masse. Wird diese letztere wieder aufgelöst und auf dieselbe Weise verdunstet, so liefert sie wohl ausgebildete, meist nadelförmige Krystalle. Das Barytsalz bleibt, wenn man wasserfreie Baryterde mit einer Lösung des Schwefelkohlenstoffs in wasserfreiem Alkohol schüttelt, und dann die Lösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunsten läßt, als eine zähe Masse zurück, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter Aufblähen zu einem vollkommen harten Körper eintrocknet,

welcher zerrieben ein weißes Pulver gibt. Setzt man zu der zähen Masse ein wenig Wasser; so erstarrt sie zu einem Gewebe von Krystallen. Von mehr Wasser wird sie aufgelöst, und die Lösung gibt während des Verdunstens farblose Krystalle von wohl ausgebildeten Lamellen oder kleine Sternchen. Diese Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. Die zähe Masse scheint 1 Atom Wasser zu enthalten. Dieses Salz wird leicht zersetzt, nicht nur während des Abdunstens im luftleeren Raume, sondern auch bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen. Durch gelindes Erwärmen seiner Lösung in Wasser oder Alkohol wird es darin in kurzer Zeit gänzlich zersetzt. Das Kalksalz wird nur als eine firnißähnliche gummiartige Masse erhalten. Das Ammoniaksalz wird am besten durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes gebildet, entweder mit Salmiak, in welchem Falle die Salze in Alkohol aufgelöst werden, oder mit schwefelsaurem Ammoniak, wo die Lösung in Wasser geschieht. Es ist schwer, dasselbe in den trocknen Zustand zu bringen, weil dabei vieles zersetzt wird. Man dunstet die Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure ab, und behandelt den Rückstand mit Aether, um daraus die Producte der Zersetzung auszuziehen. Das Bleisalz wird durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Bleizucker in Alkohol erhalten. Es dauert einige Zeit, bevor es sich absetzt, dann aber krystallisirt es theils in Nadeln, theils in Gestalt einer Wolle aus. Die Bestandtheile dieses Salzes werden mit einer bemerkenswerthen Verwandtschaft zusammengehalten; verdünnte Schwefelsäure wirkt unbedeutend darauf. Eine concentrirtere bewirkt jedoch ziemlich bald eine deutliche Abscheidung von Schwefelkohlenstoff. Durch trocknes Schwefelwas-

serstoffgas wird es nicht im Mindesten verändert. In Wasser schwärzt es sich wohl zuletzt, wenn Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird, ohne daß sich aber bemerkbar eine Spur der Säure abscheidet. Dagegen wird es von Schwefelbasen zersetzt, so wie auch von Sulfhydraten, unter Bildung von Schwefelblei und einer Lösung von reinem Sulfo-carbonat. Wird das Bleisalz mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser oder Alkohol erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz, und man erhält in der Lösung eine Portion Aetherschwefelkohlenstoff-Kali. Von einer sehr starken Lauge wird das Bleisalz aufgelöst, und die Lösung setzt dann beim Erhitzen Schwefelblei ab. Uebrigens ist das Schwefelblei, welches nach der Zersetzung mit Kali zurückbleibt, mit Bleioxyd untermischt. Das Bleisalz kann mit Wasser lange gekocht werden, bevor es anfängt sich zu schwärzen und zu zersetzen. Das gelbe Kupfersalz ist Oxydulsalz, wiewohl es durch doppelte Zersetzung von Oxydsalzen hervorgebracht wird. Es widersteht der Zersetzung besser, als die meisten übrigen Salze.

Bromal.

L ö w i g \*) hat das Bromal (Jahresb. 1834, p. 339.) einer neuen Analyse unterworfen, und es mit dem Chloral ganz analog zusammengesetzt gefunden (Jahresb. 1836, p. 372.), nämlich, so, daß es vorgestellt werden kann durch 1 Atom Formobromid und 2 Atome Kohlenoxyd. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	8,64	4	8,50
Wasserstoff	0,38	2	0,36
Sauerstoff	6,33	2	5,31
Brom	84,65	6	85,83

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 551.

Sein krystallisirtes Hydrat besteht aus 1 Atom Bromal und 4 Atomen Wasser, welches durch concentrirte Schwefelsäure daraus entfernt werden kann.

Bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreien Aether werden mehrere Producte erzeugt, die mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn man in dem Aether so viel Brom auflöst, als er aufzulösen vermag, und die Lösung 10 bis 12 Tage lang in einer verkorkten Flasche stehen läßt. Während dieser Zeit wird der Aether vollständig zersetzt, und bei der Destillation geht dann Bromwasserstoffäther, schwerer Bromäther, Bromwasserstoffsäure und sehr wenig Ameisensäure über. In der Retorte bleibt das Bromal durch etwas schweren Bromäther und Bromwasserstoffsäure verunreinigt zurück. Wird dieser Rückstand mit Wasser vermischt und 12 bis 24 Stunden lang in einer flachen Schale stehen gelassen, so wird der schwere Bromäther abgeschieden, während das Bromalhydrat in Krystallen anschießt.

Der Bromäther ist das specifisch schwerste von den dabei gebildeten Producten, und eben deswegen sehr leicht von den übrigen zu scheiden. Löwig läßt es unentschieden, ob er eine selbstständige Verbindung ist, oder ein Gemisch von mehreren. Er ist sehr flüchtig, besitzt einen angenehmen, durchdringenden Geruch, einen zuckersüßen Geschmack, bricht das Licht sehr stark, sinkt in concentrirter Schwefelsäure unter, und kann von Wasser und Säure frei erhalten werden, wenn er mit kaustischem Kali geschüttelt und hierauf ein Paar Mal über wasserfreie Kalkerde rectificirt wird. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird er zersetzt, wobei Brom, welches frei wird, und eine andere Flüssigkeit überdestillirt. Wird er dampfförmig über glühende Kalkerde geleitet, so geht ein Gas über, wel-

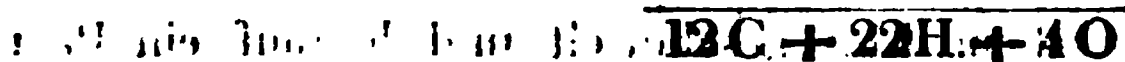
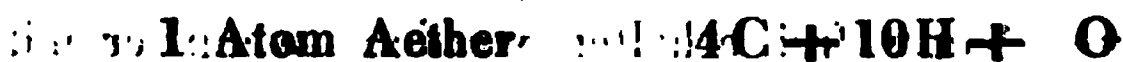
ches mit heller, leuchtender Flamme brennt, und in der Röhre erhält man Bromcalcium, welches durch ein wenig Kohle geschwärzt ist. Wird er mit verdünnter kaustischer Kalilauge gekocht, so entwickelt sich Formobromid, und die Flüssigkeit enthält Bromkalium und Ameisensaures Kali. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	9,20	4	8,52
Wasserstoff	1,36	8	1,39
Sauerstoff	8,50	3	8,37
Brom	80,94	6	81,72

Dies könnte die Formel  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3 + \text{Br}^6$  geben. Die Frage ist, nur, ob darin das Brom durch einen andern Salzbilder, durch Schwefel etc., ersetzt werden kann, was von Löwig nicht versucht worden ist.

Korksäure-  
äther.

Boussingault \*) hat einen Korksäureäther hervorgebracht, indem er 4 Theile Alkohol, 1 Theil Salzsäure und 2 Theile Korksäure zusammen erhitzte. Er bildete eine ölähnliche, farblose Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, einen schwachen Geruch und einen angenehmen Geschmack besitzt. Er kocht bei  $+230^\circ$ . Er besteht aus 62,7 Kohlenstoff, 9,6 Wasserstoff, und 27,6 Sauerstoff  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^4$ , aber Esu ist:



Aldehyd.

(Liebig \*\*) hat die Destillationsproducte von Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein näher un-

\*) L'Institut, No. 142. p. 77.

\*\*) Annal. der Pharm. XIV. 133.

tersucht, und ist dabei zu einer sehr merkwürdigen Entdeckung gekommen, die zu wichtigen Folgerungen für die Lehre von den organischen Zusammensetzungen führen kann. Es ist bekannt, daß Döbereiner schon vor länger Zeit angab, daß aus dem obigen Gemische eine eigenthümliche Aetherart gebildet werde, die er Sauerstoffäther nannte, und daß Liebig bei der Untersuchung desselben fand, daß er eine Verbindung von 1 Atom Essigsäure und 3 Atomen Aether sei, die er deshalb Acetal nannte. Indessen zeigte Döbereiner, daß dabei zugleich noch etwas anderes gebildet werde, welches mit Ammoniak eine krystallisirende Verbindung bildete. Es ist die Untersuchung dieser Verbindung, welche zu Liebig's Entdeckung führte. Die Ammoniakverbindung enthält nämlich einen neuen Körper, welchen er Aldehyd nennt (von Alkohol dehydrogenatus). Dieser Körper wird hervorgebracht, theils wenn ein etwas verdünnter Alkohol mit oxydirenden Substanzen, z. B. mit schwefelsaurer Chromsäure, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, verdünnter Salpetersäure, oder Chlor behandelt, theils wenn Aether in Gasform durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet wird.

Die beste Bereitungsmethode ist folgende: 4 Theile 80procentigen Alkohols, 6 Theile Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser vermischt ist, und 6 Theile Braunstein werden mit einander bei sehr gelinder Wärme, und mit verschlossener und, weil das Aldehyd sehr flüchtig ist, stark abgekühlter Vorlage destillirt. Bei der Destillation wird wohl ein wenig Kohlensäuregas entwickelt, aber nicht mehr, als die übergende Flüssigkeit aufgelöst enthalten kann. Wenn 6 Theile Flüssigkeit übergegangen sind, fängt das Destillat an sauer zu

werden. Dann beendigt man die Destillation. Man kann auch 1 Theil 80procentigen Alkohol mit 2 Theilen Wasser vermischen, das Gemisch mit Chlorgas sättigen und sich selbst überlassen, und, wenn darin der Chlorgeruch verschwunden ist, es auf dieselbe Weise destilliren; aber dieses ist wegen Abscheidung der dabei zugleich sich bildenden Salzsäure viel beschwerlicher.

Das Destillat wird in einer Retorte mit einem gleichen Gewicht Chlorcalcium vermischt und im Wasserbade umdestillirt, bis davon 3 Theile übergegangen sind. Diese 3 Theile werden auf's Neue mit einem gleichen Gewicht Chlorcalcium vermischt, und davon  $1\frac{1}{2}$  Theile abdestillirt. Diese sind nun fast reines Aldehyd. Dieses Destillat wird mit seinem doppelten Volum Aether vermischt, und mit Ammoniakgas, welches man über grobes Pulver von geschmolzenem Kalihydrat streichen läßt, gesättigt. Bei der Sättigung mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, weshalb das Gefäß in kaltes Wasser gestellt werden muß. Die Absorption des Ammoniakgases geht so schnell vor, daß man den Gasentwickelungs-Apparat mit einem Sicherheitsrohre versehen muß, um das Zurücksteigen des Aethergemisches zu vermeiden. Allmählig bilden sich dann farblose Krystalle, welche sich in dem Aether absetzen. Wenn der Aether nach freiem Ammoniak riecht, ist die Operation beendigt, und das Salz wird herausgenommen und 2- bis 3mal mit reinem Aether abgewaschen. Dieses Salz ist nun Aldehyd-Ammoniak. Um daraus das Aldehyd zu scheiden, löst man 2 Theile davon in 2 Theilen Wasser auf, gießt die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte mit wohl schließender Vorlage, und setzt ein Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Was-

sers hinzu. Die Vorlage muß mit einer Kältemischung sehr stark abgekühlt werden; beim gelinden Erhitzen geht dann das Aldehyd mit einer Art von Aufbrausen über; und wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu kochen, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird nun über ein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, wobei das Gefäß unter dem Gemisch mit Chlorcalcium stark abgekühlt werden muß, wenn durch die Erhitzung, welche durch die Vereinigung des Chlorcalciums mit dem Wasser entsteht, nicht viel Aldehyd verloren gehen soll. Wird das Destillat dann nochmals über sein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, so bekommt man reines Aldehyd. Diese letztere Destillation muß beendet werden, wenn das Wasser im Wasserbade eine Temperatur von  $+30^{\circ}$  erreicht hat.

Das reine Aldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ätherartigem, erstickendem Geruche, der bewirkt, daß man bei der Respiration der mit seinem Gas vermischten Luft einen augenblicklichen Krampf in den Brustmuskeln bekommt, so daß man nicht athmen kann. Sein spec. Gew. ist  $=0,79$ , und sein Kochpunkt bei  $+21^{\circ},8$ . Es hat große Verwandtschaft zum Wasser, mischt sich damit in allen Verhältnissen und erbitzt sich damit. Chlorcalcium scheidet es größtentheils aus dem Wasser ab. Mit Aether kann es aus Wasser nicht ausgezogen werden. Mit Alkohol und Aether läßt es sich in allen Verhältnissen mischen. Seine Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Es kann entzündet werden und brennt mit einer blauen Flamme. In Berührung mit Luft saugt es allmählig Sauerstoff ein und verwandelt sich damit in höchst concentrirte Essigsäure, was besonders dann



statt findet, wenn es dabei von fein zertheiltem Platin berührt wird. Es löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, ohne dafs es dabei irgend eine Veränderung zu erleiden scheint. Chlor und Brom bilden damit Wasserstoffsäuren, und, allem Anschein nach, Chloral und Bromal. Schwefelsäure wird davon geschwärzt und verdickt. Salpetersäure oxydirt es unter Entwicklung von Stickoxydgas zu Essigsäure. Mit einer gewissen Menge Silberoxyds verwandelt es sich in lampensaures, und mit noch mehr Silberoxyd in essigsaures Silberoxyd. Hierbei wird metallisches Silber reducirt. Von Kalihydrat wird es zersetzt, die Flüssigkeit wird bald trübe, und beim Erhitzen scheidet sich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche ein harzartiger Körper ab, den Liebig Aldehydharz nennt. Bisweilen erleidet das Aldehyd auch in hermetisch verschlossenen Röhren eine Art von Veränderung. Es füllt sich nämlich mit einem Netzwerk von feinen Krystallen, die ein bei  $+100^{\circ}$  noch nicht schmelzbarer Körper sind; der sich ohne Rückstand in glänzenden Nadeln sublimirt. Diese Krystalle besitzen keinen Geruch, sind schwerlöslich in Wasser, in Alkohol aber und Aether leichtlöslich. Das übrig gebliebene Aldehyd hat sich dabei in eine andere, weniger flüchtige Flüssigkeit verwandelt, die dem Acetal gleicht; die Ursache dieser Veränderung, so wie der Vorgang dabei, ist noch nicht näher ausgemittelt worden.

Das Aldehyd hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,711	4	55,024
Wasserstoff	8,991	8	8,983
Sauerstoff	36,198	2	35,963

Das spec. Gew. des Aldehydgases ist  $\approx 1,532$ .

Aus den relativen Atomen berechnet, mit der Annahme, daß sich darin die Volumina der Bestandtheile von 4 zu 1 verdichtet haben, würde es  $= 1,53169$  sein. Das Aldehyd hat ganz gleiche Zusammensetzung mit Essigäther ( $= C^8 H^{16} O^4$ ), aber das Gas dieses letzteren ist nur halb so schwer. Im Uebrigen ist das Aldehyd Alkohol, der 4 Atome Wasserstoff verloren hat; daher sein Name.

Das Aldehyd-Ammoniak besteht, nach Liebig's Analyse, aus 1 Atom Aldehyd und 1 Doppelatom Ammoniak; es ist also klar, daß die angeführte Anzahl von Atomen die richtige ist. Ein Atom Aldehyd wiegt demnach  $= 555,666$ , und 1 Atom Aldehyd-Ammoniak  $= 770,140$ .

Das Aldehyd-Ammoniak wird erhalten, wenn man das Aldehyd mit trockenem Ammoniakgas vereinigt. Daraus entsteht dann eine feste krystallisirte Masse; aber es ist besser, das Aldehyd bei der Sättigung mit Aether zu verdünnen, weil die Krystalle viel Aldehyd einschließen, was dann nicht gesättigt werden würde. Man erhält es auch durch Sättigung der Lösung des Aldehyds im Wasser mit liquidem Ammoniak, und freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit. Am schönsten wird das Salz krystallisirt erhalten, wenn es bis zur Sättigung in Alkohol aufgelöst wird, worauf man die Lösung mit Aether mischt und in Ruhe läßt. Auch aus Acetal und Essigäther krystallisirt es sehr regelmäfsig beim langsamen Erkalten. Es bildet spitze Rhomboëder, deren Endkanten einen Winkel von  $85^\circ$  machen. Die Endkanten werden oft durch quer abgestumpfte Flächen ersetzt. Die Krystalle sind farblos, glänzend, durchsichtig, stark lichtbrechend, besitzen die Härte des Hutzuckers, sind leicht zu pulvern, riechen terpentinartig, schmelzen zwischen  $+ 70^\circ$  und  $+ 80^\circ$ ,

und destilliren bei  $+100^{\circ}$  unverändert über. Die Dämpfe desselben sind entzündlich und brennen. Es röthet Curcumapapier, und seine Lösung reagirt alkalisch. Von Wasser wird es in allen Verhältnissen aufgelöst, weniger leicht von Alkohol und wenig von Aether. An der Luft wird es, besonders unter Mitwirkung von Licht, gelb und riecht nach verbrannten Thierstoffen. Wird das gelbge-wordene Salz im Wasserbade destillirt, so geht reines Aldehyd-Ammoniak über, während eine braune Masse zurückbleibt, die essigsaures Ammoniak und eine andere Ammoniakverbindung enthält. — Durch Säuren wird das Aldehyd-Ammoniak zersetzt. So-gar Essigsäure scheidet das Aldehyd daraus ab.

Eine concentrirte Auflösung des Aldehyd-Am-moniaks gibt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen feinkörnigen Niederschlag, der in reinem Wasser löslich ist, der aber mit Al-kohol, worin er schwerlöslich ist, gewaschen wer-den kann. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Aldehyd, Ammoniak, Silberoxyd und Salpeter-säure, und enthält auf 1 Atom Silberoxyd 4 Atome Aldehyd. Der Gehalt von Ammoniak und Salpe-ter-säure ist nicht bestimmt worden. Wird die Lö-sung desselben in Wasser erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab, während sich Aldehyd ent-wickelt.

Das Aldehyd hat die Eigenschaft, sich höher zu oxydiren, dabei aber sein Radical beizubehalten. Wir haben gesehen, daß es durch Sauerstoff in concen-trirte Essigsäure verwandelt wird. Hierbei nimmt es 2 Atome Sauerstoff auf, und bildet damit was-serhaltige Essigsäure, denn  $C^4H^8O^4 = C^4H^6O^2 + H$ , was die Zusammensetzung der wasserhaltigen Essigsäure vorstellt.

Zwischen dem Aldehyd und der Essigsäure gibt jedoch noch einen anderen Oxydationsgrad, welcher die schon vorher bekannte Lampensäure zu sein scheint, die nach diesen Versuchen wohl am nächsten essige Säure, Acidum acetosum, genannt werden müßte. Liebig nennt sie Aldehydsäure, und hält sie noch nicht entschieden für essige Säure. Diese Säure wird gebildet, wenn man Aldehyd im Wasser löst, und die Lösung mit kleinen, nach und nach hinzugefügten Portionen Silberoxyd vermischt und erhitzt. Dabei wird das Silber oxydirt, und das Glas bekleidet sich mit einem spiegelglänzenden Häutchen von Silber. - Die Flüssigkeit enthält nun aldehydsäures Silberoxyd aufgelöst. Setzt man zu viel Silberoxyd hinzu, so wird auch das oxydirt und essigsäures Silberoxyd gebildet. Diese Veränderungen erfolgen ohne die geringste Entwicklung irgend eines Gases. Aus dem aldehydsäuren Silberoxyd kann man das Silberoxyd durch Barytwasser fallen, die Lösung filtriren, und so aldehydsäure Baryterde erhalten. Wird die aldehydsäure Baryterde mit dem gefällten Silberoxyd digerirt, so entsteht essigsäure Baryterde und metallisches Silber.

Aldehyd-  
säure.

Durch eine Vergleichung der Angaben über die Lampensäure und ihre Sättigungscapacität, hat es Liebig wahrscheinlich zu machen gesucht, daß die Lampensäure und Aldehydsäure einerlei Säure sind. Ähnlich sind die Untersuchungen über diese neue Säure und ihre Eigenschaften, ungeachtet des außerordentlichen Interesses, welches die Resultate derselben in theoretischer Hinsicht besitzen würden, nicht so vollständig ausgeführt, daß daraus mit Zuversicht dieser Schluß gezogen werden könnte.

Die einfachste Erklärungsart dieser Verhältnisse ist folgende:

Aldehyd ist entweder . . . .  $C^4H^6O + H$   
oder  $C^4H^6O^2 + 2H$

Aldehydsäure ist entweder .  $C^4H^6O^2 + H$   
oder  $C^4H^6O^3 + 2H$

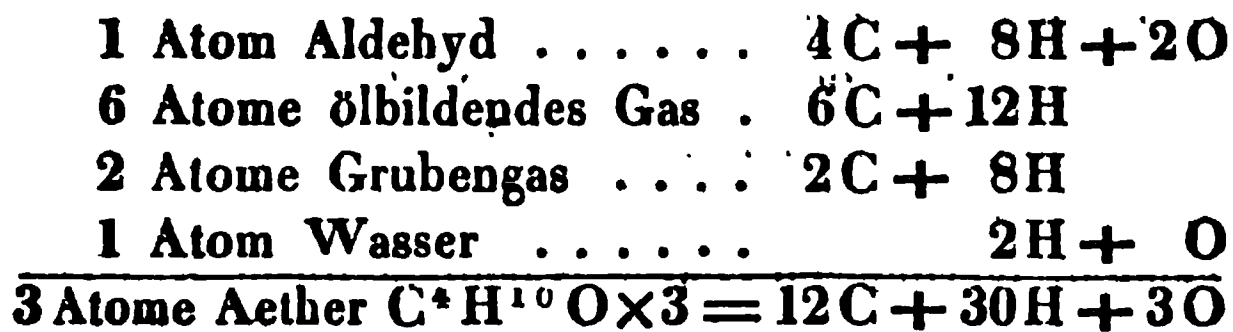
Essigsäure ist entweder . . . .  $C^4H^6O^3 + H$   
oder  $C^4H^6O^4 + 2H$

Aus diesen zwei verschiedenen Erklärungsarten, deren wir uns im Allgemeinen bei den wasserhaltigen Säuren bedienen können, gibt hier die letztere eine grössere Uebereinstimmung mit den Thatsachen, dadurch, daß die Annahme von 1 Atom fertig gebildeten Wassers in dem Aldehyd für weniger wahrscheinlich zu halten ist. Aber beide Erklärungsarten führen zur Annahme eines zusammengesetzten Radicals, desselben nämlich, welches in der Essigsäure enthalten ist,  $C^4H^6$ , und welches in dem Aldehyd und in der Aldehydsäure mit bestimmten Submultiplen vom Sauerstoff der Essigsäure verbunden ist. Das Aldehyd ist dann nach der letzteren Hypothese ein Analogon vom Benzoylwasserstoff, welcher  $= C^{14}H^{10}O^2 + 2H$ .

In Betreff der Untersuchungen des harzähnlichen Körpers, welcher durch Einwirkung von Kalihydrat auf das im Wasser gelöste Aldehyd gebildet wird, muß ich auf die Abhandlung verweisen, zumal da über seine Eigenschaften und Zusammensetzung keine ganz bestimmten Resultate erhalten worden sind.

Liebig hat außerdem über die Producte, welche neben dem Aldehyd durch Zersetzung des gasförmigen Aethers in einem glühenden Porcellanrohr entstehen, verschiedene Versuche angestellt, und es  
sehr

sehr wahrscheinlich gemacht, dafs aus 3 Atomen Aether gebildet werden :



Das Grubengas wird durch Zersetzung des ölbildenden Gases gebildet, welches einen Theil seines Kohlenstoffs absetzt, und dadurch eine grössere Menge von  $CH^4$  gibt, als die Berechnung voraussetzt.

Die Nebenproducte bei der Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure und Braunstein sind, ausser Aldehyd, noch Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure, Essigäther und eine Spür gewöhnlichen Aethers.

Die Producte der Zersetzung des Alkohols in Berührung mit Luft durch katalytischen Einfluss von Platin auf nassem Wege sind: Acetal, Aldehyd, Essigsäure und Essigäther. Liebig hat auch gezeigt, dafs die Zusammensetzung des Acetals vorgestellt werde durch 1 Atom Aldehyd und 1 Atom Aether. Die früher angegebene Zusammensetzung war drei Atome Aether und 1 Atom Essigsäure.

In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich die verschiedenen Resultate angeführt, welche Liebig und Dumas bei der Untersuchung des ätherartigen Körpers, der durch Vereinigung des ölbildenden Gases mit Chlor gebildet wird, erhalten haben (Jahresb. 1833, p. 289.). Er ist nun aufs Neue von Régnault \*) untersucht worden, wel-

Oel des ölbil-  
denden Ga-  
ses.  
Chloräther.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 301.

cher bestätigt, was zuerst Morin und hierauf Liebig gefunden hatte, daß nämlich neben dem Chloräther immer Salzsäure erzeugt, und in dem Chloräther andere Producte als diese gebildet werden, welche durch wiederholte, abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und kaustischem Kali abgeschieden werden müssen. Nachdem diese Reagentien nicht mehr darauf wirkten, fand er den Chloräther zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Wasserstoff	4,09	4,04	2	4,03
Kohlenstoff	24,21	24,48	1	24,65
Chlor	71,53	71,28	1	71,32

der Formel  $C^2H^4 + Cl$  entsprechend.

#### Bromäther.

Er hat ferner die ältere Erfahrung bestätigt, daß mit Jod und Brom dem Chloräther entsprechende Verbindungen erhalten werden können. Er tropfte Brom in ein Gefäß, in welches das aus 6 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol sich entwickelnde älbildende Gas geleitet wurde, dieses Gas wurde aber durch vorheriges Durchleiten durch Schwefelsäure, und hierauf durch eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali gereinigt. Das Brom verwandelte sich sehr schnell in Bromäther, wobei aber ebenfalls Bromwasserstoffsäure und andere Producte entstanden, die durch eine wiederholte und abwechselnde Umdestillation mit concentrirter Schwefelsäure und Baryterde fortgeschafft werden mußten. Anfänglich schwärzte sich die Säure von dem Bromäther sehr stark, bei der letzten Rectification damit erhielt sie sich aber fast farblos. Der Bromäther besitzt folgende Eigenschaften: Er bildet eine farblose, dünne Flüssigkeit von süßlichem Geschmack und angenehmem ätherartigen Geruch, wie der Chlor-

**äther.** Er macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck. Bei  $+21^{\circ}$  hat er ein spec. Gew.  $\approx 2,164$ . Sein Kochpunkt ist bei  $+129^{\circ},5$  und  $0'',762$  Druck. Zwischen  $-12^{\circ}$  und  $-15^{\circ}$  erstarrt er und sieht dann aus wie Camphor. Sein Gas hat ein spec. Gew.  $\approx 6,485$ . Der Bromäther wird nicht durch concentrirte Schwefelsäure, oder durch Kohhydrat zersetzt, wie man aus dem Reinigungsproceß ersieht; ist aber das Kali in Alkohol aufgelöst, so wird er davon auf eine Weise zersetzt, die ich weiter unten anführen werde. Ein Ueberschuß von Brom zersetzt ihn selbst nicht bei Mitwirkung des Sonnenlichts. Chlor zersetzt ihn erst, wenn das Gemisch der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; die Flüssigkeit wird dann gelb, es entwickeln sich saure Dämpfe, aber es setzt sich dabei nichts Krystallinisches ab. Von Kalium wird er schon in der Kälte zersetzt, bei Unterstützung von Wärme erfolgt die Zersetzung mit Explosion.

Bei der Analyse fand er den Bromäther nach der Formel  $C^4H^8 + Br$  zusammengesetzt, nämlich aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Wasserstoff	2,20	2	2,159
Kohlenstoff	12,71	1	13,223
Brom	85,09	1	84,618

In Betreff des Jodäthers fand Regnault, daß es zu seiner Bildung nicht der Mitwirkung des Sonnenlichts bedarf, wenn das Jod in einem langhalsigen Kolben bei einer Temperatur von  $+50^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$  erhalten wird, während man ölbildendes Gas hineinleitet. Dann verbindet sich das Jod damit, es schmilzt, und in den höhern Theilen des Glaskolbens sublimiren sich gelbe Nadeln, die freies Jod enthalten, von dem ölbildenden Gase aber allmählig

Jodäther.



farblos werden. Sie werden leicht gelb, wenn sie nach der Behandlung mit alkalischem Wasser getrocknet werden. Regnault gibt vom Jodäther folgende Beschreibung: Er bildet seidenglänzende, weisse Nadeln, die einen durchdringenden, ätherartigen Geruch besitzen, der die Augen reizt und Kopfweg verursacht. Er zersetzt sich von selbst, auch im luftleeren Raume, und das Tageslicht beschleunigt seine Zersetzung bedeutend. Er schmilzt bei  $+73^{\circ}$ . Bei einer etwas höheren Temperatur wird er braun, und wird dann völlig zersetzt. Von Wasser wird er nicht aufgelöst, von Alkohol aber wird er, wiewohl weniger als der Bromäther, aufgelöst. Auch Aether löst ihn auf, und läßt ihn beim Verdunsten in gelbwerdenden Krystallen zurück. Chlor und Brom zersetzen ihn in Chlor- und Bromjod, und in die ihnen entsprechenden Aetherarten. Kalium zersetzt ihn in der Kälte. Kalihydrat im Wasser wirkt nicht darauf. Mit einem gleichen Resultate sind diese Verbindungen auch von Felix d'Arce<sup>\*)</sup> analysirt worden.

Bemerkenswerth ist es, daß bei den Untersuchungen, die mit diesen Verbindungen angestellt worden sind, zwei Umstände unerklärt gelassen wurden, nämlich zu erforschen, welche Substanzen neben diesen Aetherarten bei der Einwirkung des ölbildenden Gases auf die Salzbilder erzeugt werden; denn wenn es angeht sie zu zerstören, so müßten sie auch wohl abgeschieden werden können; auch verdiente es wohl näher bestimmt zu werden, ob das ölbildende Gas, auf eine andere Weise hervorgebracht, dieselben Nebenproducte liefert, wie das aus dem Alkohol, weil es möglich ist, daß das Gas

---

<sup>\*)</sup> L'Institut, No. 105.

aus Alkohol flüchtige Verbindungen eingemischt enthält, welche von Schwefelsäure, Kali und Chlorcalcium daraus nicht abgeschieden werden, und welche mit dem Chlor die beobachteten Nebenproducte hervorbringen. Der andere Umstand aber ist der, daß es nicht versucht worden ist, den Chloräther mit Schwefelbasen, Cyansalzen, Silberoxyd u. s. w. zu zersetzen, um zu finden, ob die Salzbilder durch Schwefel, Sauerstoff u. s. w. substituirt werden können.

Regnault fand ferner, daß, wenn diese Aetherarten mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt werden, sie dadurch zersetzt werden. Dabei wird ein Kaliumsalz gebildet, welches niederfällt, und, wenn das Gemisch gelinde erhitzt wird, ein ätherartig riechendes Gas daraus entwickelt, welches zu einer eigenthümlichen Aetherart verdichtet werden kann. Aus 2 Atomen Chloräther entstehen 1 Atom Chlorkalium und 1 Atom des neuen Aethers. 2 Atome Wasserstoff reduciren dabei 1 Atom Kali zu Kalium, welches sich mit 1 Doppelatom Chlor vereinigt, dann bleibt 1 Atom eines Körpers übrig, welcher aus  $C^4H^6 + Cl$  besteht, und in welchem das Chlor durch eine proportionale Menge von Jod und Brom ersetzt werden kann. Es ist klar, daß darin das Radical der Essigsäure,  $C^4H^6$ , mit den Salzbildern verbunden ist, die einem Atom Sauerstoff in dem Aldehyd,  $C^4H^6O + H$ , entsprechen, wenn daraus das Wasser abgeschieden ist. Sie sind also das Chlorür, Bromür und Jodür des Radicals der Essigsäure, und können consequenterweise Essigchlorür, Essigbromür und Essigjodür genannt werden, wobei die Namen Essigsuperbromür und -superbromid in Bereitschaft sind für die den höheren Oxydationsgraden entsprechenden Chlorver-

Essigchlorür,  
Essigbromür  
und Essigjodür.

bindungen. Regnault nennt sie Chlorure, Bromure etc. d'Aldehydène, indem er mit Aldehydène das Radical der Essigsäure bezeichnet. Er hat diese Verbindungen analysirt, und das Resultat ihrer Analyse bestätigte genügend die aus den Producten berechnete Zusammensetzung.

Das Essigchlorür wird von Alkohol befreit erhalten, wenn es gasförmig durch concentrirte Schwefelsäure geleitet wird. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist es gasförmig und hat ein spec. Gew.  $\approx 2,166$ ; bei  $-17^{\circ}$  verdichtet es sich aber zu einem farblosen Liquidum. Das Gas besitzt einen zwiebelartigen Geruch und wird nicht durch einen electrischen Funken zersetzt. Kalium zersetzt es in der Kälte nicht, beim Erhitzen wird es aber darin glühend, indem sich Chlorkalium, Kohle und eine sublimirte Substanz, die vielleicht Naphthalin sein kann, bilden. In 100 Theilen besteht es aus 56,33 Chlor, 38,90 Kohlenstoff und 4,77 Wasserstoff. Ein Volum davon enthält 1 Volum Kohlenstoff,  $1\frac{1}{2}$  Volumen Wasserstoff und  $\frac{1}{2}$  Volum Chlor.

Das Essigbromür kann nicht mit Schwefelsäure gereinigt werden, indem es dadurch zersetzt wird. Man braucht es bloß durch Wasser, und hierauf durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr zu leiten. Wird sein Gas dann in ein mit Eis und Kochsalz abgekühltes Gefäß geleitet, so verdichtet es sich darin leicht, und weit leichter als das Essigchlorür, zu einer farblosen, äußerst dünnen Flüssigkeit von zwiebelähnlichem, aber nicht unangenehmem Geruch. Diese Flüssigkeit hat ein spec. Gew.  $\approx 1,52$ , und ist ungefähr so flüchtig wie Chlorwasserstoffäther. In Gasform wird es etwas von Wasser absorbirt. Das spec. Gew. des Gases ist  $\approx 3,691$ , und die relativen Volumina darin sind dieselben, wie

beim Essigchlorür. Durch Chlor wird es zersetzt, welches unter andern Chloräther damit zu erzeugen scheint; auch durch Brom wird es zersetzt, wobei dem Anscheine nach Bromwasserstoffsäure und ein Liquidum, welches aus  $\text{CH}^2 + \text{Br}^3$  \*) besteht, gebildet werden. Kalium zersetzt es bei gewöhnlicher Lufttemperatur nur langsam, es bedeckt sich darin mit Bromkalium, und dann hört alle Einwirkung auf. In der Wärme wird es davon aber unter Feuererscheinung und Absatz von Kohle, zersetzt. Ein Versuch, dasselbe in einem Porcellanrohre durch Eisen so zu zersetzen, daß sich das Brom mit dem Eisen vereinige und  $\text{C}^4\text{H}^6$  abgeschieden werde, mißglückte bei der Temperatur, in welcher der Versuch angestellt wurde. Sobald die Hitze stark genug war, um eine Einwirkung hervorzubringen, setzte sich Kohle ab, während sich nach verschiedenen Temperaturen eine im Verhältnisse variirende Menge von Kohlenwasserstoffgasen erzeugte. Es besteht aus 74,631 Brom, 23,136 Kohlenstoff und 2,833 Wasserstoff.

Das Essigjodür ist problematisch. Es wird wie das Bromür bereitet. In dem abgekühlten Gefäße setzt es sich in geringer Menge ab, während ölbildendes Gas fortgeht.

Dumas und Peligot \*\*) haben ihre *Unter-Producte* der

\*) Laurent hat zu zeigen gesucht (Annales de Ch. et de Ph. LX. 326.), daß Regnault's Analyse besser mit der Formel  $= \text{C}^4\text{H}^6\text{Br}^3$  übereinstimme (was ein mit der Zusammensetzung der Essigsäure proportionales Superbromid wäre). — Regnault hatte:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	9,377	4	9,280
Wasserstoff	1,304	6	1,130
Brom	89,319	6	89,319

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 1.

*trocknen*  
*Destillation.*  
*Holzäther.*

suchungen über Holzspiritus und Holzäther, wovon ich im letzten Jahresberichte, p. 377., die Hauptresultate mittheilte, nun ausführlich mitgetheilt. Zu dem angeführten höchst interessanten Beispiel der gleichen procentischen Zusammensetzung des essigsauren Holzäthers mit dem ameisensauren Weinäther haben sie noch den ameisensauren Holzäther  $= C^2H^6O + C^2H^2O^3 = C^4H^8O^4$ , als gleich zusammengesetzt mit wasserhaltiger Essigsäure  $= C^4H^6O^3 + H = C^4H^8O^4$ , hinzugefügt. Im Uebrigen haben sie, als Alternative, die Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen aufgestellt, nach welcher ich sie im vorigen Jahresberichte betrachtet habe.

Bei ihren Versuchen, schwefelsauren Holzäther mit harnbenzoësaurem Kalk zu destilliren, erhielten sie nur benzoësauren Holzäther; ein Umstand, der dafür zu sprechen scheint, daß die Harnbenzoësäure eine von den Säuren ist, die aus einer Säure und einem organischen Oxyde bestehen, welches letztere mit in die Salze geht, welche die Säure mit Basen bildet. Es ist schade, daß Dumas und Peligot das zurückbleibende Kalksalz nicht weiter untersucht haben, welches vielleicht schwefelsaure Kalkerde enthielt, verbunden mit demselben organischen Oxyde, womit vorher die Benzoësäure verbunden war.

Dumas und Peligot \*) haben später gefunden, daß bei der Destillation des schwefelsauren Holzäthers mit Fluorkalium, welche sich in einem Glasgefäße anstellen läßt, Holzäther-Fluorür als Gas übergeht, so daß dieses über Wasser, welches davon jedoch sein 1,66 faches Volum absorbirt, aufgefangen werden kann. Dieses Gas besitzt einen an-

---

\*) Annal. der Pharm. XV. 60.

genehmen ätherartigen Geruch, ein spec. Gew. von 1,186, und 1 Volum davon enthält also 1 Volum Fluorwasserstoffsäure und 1 Volum Methylengas \*). Es brennt wie Alkohol und entwickelt dabei Fluorwasserstoffsäure.

Wenn schwefelsäurehaltiges Weinöl mit Fluorkalium erhitzt wurde, so erhielten sie auch ein brennbares Gas, von dem sie glauben, daß es Weinäther-Fluorür sein könnte.

Kane \*\*) hat mehrere holzätherschwefelsaure Salze untersucht, und seine Analysen stimmen mit denen von Dumas und Peligot vollkommen überein. Holzäther-  
schwefelsaure  
Salze.

Er bereitet sie auf die Weise, daß er gleiche Gewichtstheile Holzgeist und concentrirte Schwefelsäure mischt, wohl durchschüttelt, dann die Säure mit kohlensaurer Baryterde oder mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, die Lösung filtrirt und sie hierauf genau durch ein schwefelsaures Salz mit der Base, deren Salz er darzustellen wünscht, zersetzt.

Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln. Es ist zerfließlich, gibt bei der trocknen Destillation Wasser, schwe-

---

\*) Auf diesen Umstand stützen sie eine Berechnung der Zusammensetzung des Fluorwasserstoffgases nach Volumen, zu  $\frac{1}{2}$  Volum Fluor und  $\frac{1}{2}$  Volumen Wasserstoffgas, mit dem Bemerkens, daß dieses der erste entscheidende Beweis dafür sei. Da aber weder das Methylengas gewogen, noch überhaupt seine Existenz bewiesen ist, und noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung des Aethers, als die übrige, gleich richtig sein kann, so ist es klar, daß diese Versuche nicht entscheidender sind, als andere, wiewohl im Uebrigen alle Analogie dafür spricht, daß die Fluorwasserstoffsäure diese Zusammensetzung habe.

\*\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 397.

felsauren Holzäther, wenig schweflige Säure, und läßt ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Kohle zurück. Es enthält 6 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Das Kalkerdesalz krystallisirt in Octaëdern, ist zerfließlich und enthält im krystallisirten Zustande kein Wasser. Das Bleioxydsalz krystallisirt in langen Prismen, die an der Luft zerfließen. Es wird leicht in schwefelsauren Holzäther und schwefelsaures Bleioxyd zersetzt. Es enthält  $4\frac{1}{2}$  Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Unter gewissen, aber noch nicht erkannten Umständen krystallisirt es mit 2 Atomen Wasser, und ist dann mit dem Baryterdesalz isomorph. Kane hat auch die Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Talkerde, Thonerde, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Kupferoxyd gebildet, aber noch nicht beschrieben. Alle diese enthalten Krystallwasser, welches sie beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren.

Im letzten Jahresberichte erwähnte ich, daß Dumas und Peligot einen Holzätherschwefelkohlenstoff hervorgebracht hätten. Die Analogie des Holzgeistes mit dem Weinalkohol ist dadurch noch auffallender geworden, daß Gregory \*) ein Holzäthermercaptan entdeckt hat. Dieses erhält man durch Vermischung einer concentrirten Lösung der holzätherschwefelsauren Kalkerde von 1,25 specifischem Gewicht mit einer gleich concentrirten Lösung des Kalium-Sulfhydrats und Destillation mit stark abgekühlter Vorlage. In die Vorlage gießt man ein wenig concentrirte Kalilauge, um davon das sich entwickelnde Schwefelwasserstoff aufsaugen zu lassen. Die überdestillirte Flüssigkeit wird von der Lauge abgenommen und über Chlorcalcium rectifi-

---

\*) Annal. der Pharm. XV. 239.

cirt. Das erhaltene Mercaptan ist sehr flüchtig und riecht wie das Weinäthermercaptan, aber unangenehmer. Es kocht bei  $+21^{\circ}$ , schwimmt auf Wasser, worin es sich etwas auflöst. Mit essigsaurem Bleioxyd gibt es einen gelben Niederschlag. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich zu einem weissen Körper, welcher aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alkohol in glänzenden Blättern krystallisirt, die bei  $+100^{\circ}$  nicht schmelzen.

Felix d'Arcet \*) hat gefunden, dass die Benzoësäure, wenn sie in Dampfform durch ein glühendes eisernes Rohr über Eisen geleitet wird, ein gelbes Oel gibt, welches bei der Umdestillirung im Wasserbade einen theerähnlichen Körper zurücklässt, während das Ueberdestillirte Benzin ist. Das Benzin erhält man auch durch Destillation des benzoësauren Kali's mit arseniger Säure.

Benzin.

Ein mit dem Benzin ganz gleich zusammengesetzter Körper wird erhalten, wenn man Camphor in Dampfform durch ein glühendes Rohr über Eisen leitet; aber die erhaltene Flüssigkeit ist gelblich, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen aromatischen Geruch, der nicht im mindesten dem Camphor ähnlich ist. Sie ist leichter wie Wasser, und kocht erst bei  $+140^{\circ}$ . Sie ist also nicht Benzin, welches bei  $+80^{\circ}$  kocht; aber sie besteht, gleichwie dieses, aus 92,35 Kohlenstoff und 7,65 Wasserstoff.

Mitscherlich \*\*) hat das im vorigen Jahres-Chlorbenzin. berichte, p. 433., angeführte Chlorbenzin etwas näher untersucht, und gefunden, dass, wenn Benzin in eine grössere Flasche gegossen und Chlorgas hineingeleitet wird, während die Sonne darauf scheint,

\*) L'Institut, No. 105.

\*\*) Poggend. Annal. XXXV. 370.



sich das Benzin mit dem Chlor unter Wärmeentwicklung verbindet, und das Chlorgas so lange absorbiert, bis es damit gesättigt ist, indem es sich dabei in einen krystallisirten Körper verwandelt. Das Chlorbenzin ist unlöslich im Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löslicher in Aether, nach dessen Verdunstung es regelmässig krystallisirt zurückbleibt. Es schmilzt bei  $+132^{\circ}$ , erstarrt aber erst wieder bei  $+125^{\circ}$ , wenn die Temperatur schnell auf  $+132^{\circ}$  steigt. Bei  $+288^{\circ}$  destillirt es zum Theil unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich dabei in Salzsäure und eine neue Chlorverbindung. In Benzin ist es leichtlöslich. Es besteht aus 25,14 Kohlenstoff, 2,06 Wasserstoff und 72,8 Chlor, nach Mitscherlich's Analyse, die also ganz mit der von Peligot im vorigen Jahresbericht angeführten übereinstimmt. In Gasform besteht es aus 1 Volum Benzingas und 1 Volum Chlorgas  $= \text{CH} + \text{Cl}$ . Bei seiner Bildung erzeugt sich keine Chlorwasserstoffsäure. Eine geringe Menge wird zwar dabei bemerkt, aber diese scheint von der Bildung der folgenden Verbindung herzuführen.

**Chlorbenzid.** Wenn Chlorbenzin in einem langhalsigen Glaskolben, worin die Dämpfe sich wieder verdichten und zurückfließen können, erhitzt wird, so zersetzt es sich allmählig in Salzsäuregas, welches fortgeht, und in eine nicht mehr krystallisirende flüssige Verbindung, die zurückbleibt. Diese Verbindung hat den Namen Chlorbenzid erhalten. Am leichtesten wird sie durch Destillation eines Gemisches von Chlorbenzin mit Baryterdehydrat oder Kalkerdehydrat im Ueberschuss erhalten. Als Destillat erhält man dann ein wenig Wasser und eine ölarartige Flüssigkeit, die durch erneuerte Destillation mit Baryterde oder Kalkerde sich nicht mehr verändert,

und welche also das Chlorbenzid ist. Das Chlorbenzid ist farblos, sein Geruch und Geschmack ist nicht angegeben; sein spec. Gew.  $\approx 1,457$  bei  $+7^\circ$ . Es kocht bei  $+210^\circ$ , ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, Alkohol, Benzin u. s. w. Von Säuren, Alkalien, Chlor und Brom wird es nicht verändert. Es besteht aus 39,91 Kohlenstoff, 1,62 Wasserstoff und 58,47 Chlor  $\approx \text{C}^2\text{H} + \text{Cl}$ . Das Chlorbenzin hat also die Hälfte seines Wasserstoffs und die Hälfte seines Chlors verloren. Es ist Chlorbenzin, wenn man 1 Doppelatom Kohlenstoff dazu legt.

Wenn man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der andern vergleicht, die Mitscherlich, unter den Namen: Sulfobenzid, Nitrobenzid u. s. w., bekannt gemacht hat, in welchen allen eine Verbindung von 12 Atomen Kohlenstoff und 10 Atomen Wasserstoff enthalten ist, so verwundert man sich über den Namen Chlorbenzid, den er einem Körper gegeben hat, der aus 4 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht. Er muß nothwendig zu einer ganz anderen Klasse von Verbindungen gehören, und darf also nicht durch den Namen mit Verbindungen zusammengestellt werden, zu welchen er nicht gehört. Wenn Meister in der Wissenschaft keine besondere Aufmerksamkeit auf die Benennung der Körper verwenden, was soll man dann in dieser Beziehung von den weniger Scharfsinnigen erwarten!

Das Brom verhält sich zum Benzin ganz so, wie das Chlor. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur und ohne Einfluß des Sonnenlichts löst sich das Brom in dem Benzin auf, und kann zum größten Theil davon wieder abdestillirt werden; unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen verwandelt es sich aber

Brombenzin  
und  
Brombenzid.

damit in eine feste Verbindung, die im Wasser unlöslich ist, sich aber auflöst in Alkohol und Aether, wiewohl viel weniger, als Chlorbenzin. Es wird beim Erhitzen auf dieselbe Weise, wie dieses, zersetzt, und liefert Bromwasserstoffsäure und Brombenzid. Durch Erhitzen mit Kalkerde oder Baryterde wird es ganz und gar in Brombenzid verwandelt, welches eine Flüssigkeit ist, die einen intensiveren Geruch besitzt, als Chlorbenzid. — Wenn man bedenkt, daß Körper, die zu einander Verwandtschaft haben, sich gern verbinden, wenn sie sich in flüssiger Form durchdringen, so muß es offenbar sein, daß das, was wir hier Chlor- oder Brombenzin nennen, kein Benzin enthält. Richten wir unser Augenmerk auf die Vereinigungsverhältnisse, welche bei der Bildung der Benzide statt finden, so finden wir, daß das Benzin nicht aus einer geringeren Anzahl von einfachen Atomen bestehen kann, als  $C^{12}H^{12}$ ; indem es sich wohl nicht denken läßt, daß mehrere Atome unzersetzten Benzins sich mit den Producten eines zersetzten Atoms vereinigen werden. Dagegen zeigt das Gewicht eines Doppelatoms Chlor an, welches das Atomgewicht des in dem Chlorbenzid mit dem Chlor verbundenen Körpers ist, nämlich  $C^2H^2$ . Dabei erkennt man, daß der Einfluß des Lichts die Wirkung des Chlors unterstützen mußte, um, wenn ich so sagen darf, 1 Atom Benzin in 6 Atomen  $C^2H^2$ , oder vielleicht in 3 Atome  $C^4H^4$  zu zerstückeln. Diese einfachen Verhältnisse von  $C^2H^2$  und  $C^4H^4$  sind sicher Theile von ganz anderen Verbindungsgliedern, deren übrige Glieder vielleicht bald aufgefunden werden. Das Chlorbenzid könnte ein Chlorid des Radicals der Citronensäure sein  $= C^4H^4 + 2Cl$ , welches einem möglicherweise existirenden Oxyde

$=C^4H^4+2O$  entspräche. Wenn die Reihe, zu welcher diese Verbindungen gehören, künftig bekannt geworden ist, ist es noch früh genug, ihre wissenschaftlichen Namen zu bestimmen.

Boussingault \*) hat die Korksäure mit Kalkerde im Ueberschuß destillirt, und dabei unter den Destillationsproducten ein Oel erhalten, welches sich im Allgemeinen den flüchtigen Oelen gleich verhält. Es besitzt einen starken, aromatischen Geruch, wird bei  $-12^{\circ}$  nicht fest, und kocht bei  $+186^{\circ}$ . In Gasform wiegt es 4,392. Nach Boussingault's Analyse besteht dieses Oel aus 76,6 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 12,6 Sauerstoff, der Formel  $C^8H^{14}O$  entsprechend. Da aber die Formel der Korksäure  $=C^8H^{14}O^2$  ist, so ist es klar, daß dieses Oel der erste Oxydationsgrad des Radicals der Korksäure ist. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und wird sauer. Durch Salpetersäure wird es in Korksäure verwandelt. Es verhält sich also zur Korksäure, wie das Aldehyd zur Essigsäure. Ich werde auf diesen Gegenstand vielleicht in einem künftigen Jahresbericht wieder zurückkommen, wenn die Beschreibung der Versuche erst mehr detaillirt worden sein wird.

Korksäure,  
destillirt mit  
Kalkerde.

Felix d'Arcet \*\*) hat trocknen bernsteinsau- ren Kalk destillirt, und dabei eine kleine Menge (von 100 Gr. Salz nicht mehr als 0,2 Gr.) eines farblosen, ölähnlichen Körpers erhalten, den er Succinon genannt hat; welcher aber, da er nur in so geringer Menge erhalten wurde, nicht anders zu betrachten ist, als ein zufälliges Product. Er fand ihn zusammengesetzt aus: 80,41 Kohlenstoff, 9,53 Was-

Bernstein-  
säure, destil-  
lirt mit Kalk-  
erde.

\*) L'Institut, No. 142. p. 27.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 297.

serstoff und 10,06 Sauerstoff, welches  $C^{10}H^{10}O$  ( $= C. 79,3, H. 10,35, O. 1$ ) spricht. Er steht also in keinem solchen Verhältnisse zur Bernsteinsäure, wie das Benzol zu eben erwähnte Körper zu jeder ihrer Säuren.

Stärke,  
Zucker und  
Kalkerde  
destillirt mit  
alkalischer  
alkalischer.

Fremy \*) hat Zucker, Stärke und Kalkerde destillirt, und gefunden, dass davon Producte geben. Er rieb 1 Theil Zucker mit dem feinsten Pulver, und vermischte es mit eben falls fein zerriebenen ungelöschten Kalkerde. Die Vermischung muß deswegen sehr innig werden, damit kein Zucker ohne den Kalkerde durch die Hitze zersetzt werde. Er wandte er nicht weniger als 500 Gramm an. Die Retorte muß noch zweimal so groß als das Volum des Gemisches beträgt. Man erhitzt langsam, weil die Zersetzung bei einer niedrigen Temperatur anfängt, und, wenn sie einmal in Gang ist, die Masse durch das Löschpulver sich von selbst so erhitzt, daß die Retorte ganz heftig und ohne äußere Erhitzung kochen geht. War die Vermischung vollkommen, so entwickelt sich kaum eine Spur von Gasen, und das Destillat ist ein gelblicher, ölig-ger Körper von etwas ätherartigem Geruch. Die Uebergegangene besteht aus 2 Substanzen, die durch Wasser geschieden werden können, die eine davon, die Spiritus pyroaceticus oder Aceton der Franzosen ist, auflöst und zurückläßt. Aus dem Wasser wird dann das Aceton erhalten, wenn es destillirt und das Destillat mit Chlorcalcium behandelt wird. Dies

\*) Annales de Ch. et de Ph. LXIX. 5.

schaffen und dieselbe Zu-  
sammensetzung erhalten er-

cht löslichen Theil hat er

Um dieses von Aceton zu

lirt. Das zuerst Ueberge-

nd Wasser, und wird abge-

Uebergehende, und wenn

er nicht mehr vermindert

ie Vorlage von. Dann läßt

er 3 Tage über Chlorcal-

abgenommen und rectificirt

ne farblose Flüssigkeit von

unlöslich in Wasser, aber

her, und Aceton, und kocht

st leicht von Aceton völlig

dazu mit Wasser wieder-

aufs. Er fand es zusam-

nden. Atome. Berechnet.

3,60 . 6 . 73,7

0,04 . 10 . 10,0

3,36 . 1 . 16,3

s bei dieser Zersetzung des

hlenensäure, Aceton und Me-

nise entstehen:



Die Stärke gibt das Metaceton im größeren Verhältnisse als der Zucker; und Gummi gibt mehr Aceton als Metaceton. Das Aceton kann durch Hinüberleiten über gelinde erhitzte Kalkerde nicht in Metaceton verwandelt werden.

Destillation  
von Harz mit  
und ohne  
Kalkerde.

Fremy hat ferner Harz, theils für sich, theils in Verbindung mit Kalk destillirt. Er schmolz das Harz vorher so lange, bis alles darin enthaltene Terpentinöl daraus ausgetrieben war, und unterwarf es hierauf der Destillation. Bei der Destillation in gelinder Hitze gibt es ein etwas dickliches, gelbliches Oel, welches durch Umdestilliren gereinigt werden kann. Dieses Oel ist farblos, beinahe ohne Geruch und Geschmack, dickflüssig, kocht bei  $+250^{\circ}$ , ist unlöslich im Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Es reducirt Bleioxyd, womit es gekocht wird, wird nicht von Kalhydrat zersetzt, zersetzt die Salpetersäure und verwandelt sich dabei in einen gelben, harzähnlichen Körper. Es brennt wie ein fettes Oel, aber vielleicht mit etwas mehr Rauch. Fremy nennt es Resinein. Er fand es zusammengesetzt aus:

Resinein.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,6	20	84,4
Wasserstoff	10,7	30	10,3
Sauerstoff	4,7	1	5,3

Bei der Annahme, daß die Zusammensetzung des Harzes  $= C^{20}H^{32}O^2$  ist (im Vorhergehenden haben wir gesehen, daß sie ist  $= C^{20}H^{30}O^2$ ), glaubt er, daß das Harz bei der trocknen Destillation nur in Wasser und Resinein verwandelt würde. Bei der corrigirten Zusammensetzung kann aber dieser Schluss nicht richtig sein.

Wird aber das Harz mit Kalkerde oder mit **Resinon.** Kalkerdehydrat in denselben relativen Verhältnissen, wie bei dem Zucker angeführt worden ist, destillirt, so erhält man Wasser und ätherartig riechendes Oel. Dieses Oel wird dann in einem Oelbade, dessen Temperatur bei  $+160^{\circ}$  so lange unterhalten wird, als noch etwas übergeht, umdestillirt. Der Rückstand dabei ist ein mit Brandharz untermischtes Resinein.

Das Ueberdestillirte besteht aus 2 besonderen Flüssigkeiten, die auch Terpentinöl enthalten können, wenn dieses vorher nicht völlig ausgetrieben worden war. Man erkennt dieses dadurch, daß sie von Alkohol, mit Hinterlassung von Terpentinöl, aufgelöst werden. Diese beiden Flüssigkeiten können nur durch Destillation geschieden werden, auf die Weise, daß man das besonders auffängt, was zuerst übergeht, und ebenso das, was zuletzt kommt. Die flüchtigere von diesen hat den Namen **Resinon** erhalten. Sie ist eine farblose, ätherartige, dünne Flüssigkeit, die einen starken, ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, bei  $+78^{\circ}$  kocht, wie Alkohol brennt, in Wasser unlöslich ist, sich aber auflöst in Alkohol und Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,6	10	78,3
Wasserstoff	11,6	18	11,5
Sauerstoff	9,8	1	10,2

Die weniger flüchtige Flüssigkeit hat er **Resineon.** **Resineon** genannt. Sie ist weniger dünnflüssig, schmeckt weniger brennend, kocht erst bei  $+148^{\circ}$ , und ist weniger leichtlöslich in Alkohol als Resinon. Er fand sie zusammengesetzt aus:



	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	85,07	29	85,23
Wasserstoff	11,20	46	11,05
Sauerstoff	3,73	1	3,71

Fremy berechnet, daß 2 Atome Harz =  $C^{40}H^{64}O^4$  gleich sind  $C^{10}H^{16}O + C^{20}H^{48}O + CO^2$ ; wenn aber die Analyse des Harzes um 4 Atome Wasserstoff unrichtig ist, so ist diese Aufstellung ohne Werth.

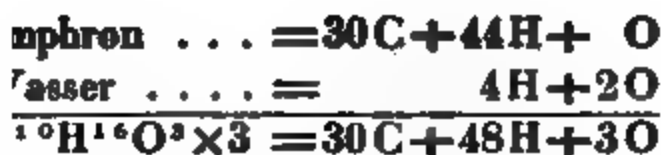
Camphor mit  
Kalkerde de-  
stillirt.

Nach der älteren Analyse des Harzes war der Camphor damit isomerisch. Dieser Umstand veranlaßte Fremy, welcher die neuen Analysen des Harzes noch nicht kannte, zu versuchen, ob der Camphor nicht gleiche Destillations-Producte liefere, was er aber nicht bestätigt fand. Er leitete die Dämpfe von Camphor durch Kalkerde, die bis zum dunkeln Glühen erhitzt war. (Bei höherer Temperatur entstehen ganz andere Producte: Naphthalin, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas.) Dabei erhielt er ein schwach gefärbtes Oel, welches er durch Rectification reinigte. Es ist nun farblos, leichtflüssig, besitzt einen eigenthümlichen, starken, charakteristischen Geruch, der aber nicht im Mindesten camphorartig ist, kocht bei  $+75^{\circ}$ , und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Es erhielt den Namen

Camphron. C a m p h r o n und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	85,90	30	86,1
Wasserstoff	10,24	44	10,3
Sauerstoff	3,86	1	3,6

Drei Atome Camphor geben 2 Atome Wasser und 1 Atom Camphron:



hat gefunden, daß der Theer, welcher erhalten wird, viel mehr Kreosot aus Tannenholz liefert. Er er-  
 10 dieses Theers 10 Drachmen ge-  
 12. Der Theer wird destillirt, und  
 at nicht mehr auf Wasser schwimmt,  
 10 Vorbereitung aufgesammelt. Gegen  
 12 dicklich von Naphthalin. Es wird  
 und 12 Stunden lang auf einer kal-  
 en, worauf das Naphthalin auskry-  
 ann wird das Flüssige abgepresst.  
 wird bis zu seiner Schmelzung mit

Kreosot.

Die abgekühlte Holzsaure enthält  
 12. Sie wird mit kohlensaurem Kali,  
 12 gesammelten Oele mit  $\frac{1}{10}$  Phos-  
 12 telt, und darauf mit einem glei-  
 12 ser. Das so gewaschene Oel wird  
 12 er zuerst übergehende Theil, wel-  
 12 Wasser ist, abgenommen. Hierauf  
 12 t mit Kali und Phosphorsäure nach  
 12 h's Methode behandelt. Calde-  
 12 laß Theer aus Holz mehr Kreosot  
 12 vor der Destillation mit Kalkerde

Jahresb., p. 320., führte ich an, Destillation  
 land aus dem Caoutchouc ein flüch- des Caout-  
 12 trockne Destillation bereite, chouc.  
 12 Auflösung des Caoutchoucs ange-  
 12 soll. Es kommt im Handel unter

12 et de Ph. XLIX. 331.

12 chiv der Pharm. III. 50.

dem Namen Caoutchouc vor. Es hat zu mehreren Versuchen Anlaß gegeben, sowohl in Betreff seiner Darstellung, als auch seiner Eigenschaften; diese Versuche sind von Himly \*), von Trommsdorff \*\*) und von Gregory \*\*\*).

Von diesen sind die Versuche von Himly die ausführlichsten. Er fand, daß das weiße, trübe Caoutchouc, welches im Handel vorkommt, nichts anderes ist, als ein Caoutchouc, welches 13,7 Proc. Wasser mechanisch einschließt, die es über Schwefelsäure verliert; dabei wird es dem gewöhnlichen gleich, in der Luft aber nimmt es wieder Wasser auf. Soll es zur Destillation angewendet werden, so muß man zuvor das Wasser austreiben. Die Destillation geschieht aus einer Retorte von Glas in einem Sandbade, mit tubulirter Vorlage und mit 2 oder 3 Woulfischen Flaschen. Von diesen werden die gasförmigen Producte zuerst durch Schwefelsäure, am besten in den von Liebig beschriebenen Kugellepparat zur organischen Analyse, und dann in einen Gasbehälter geleitet. Man leitet die Destillations-Producte, ehe sie in die Vorlage kommen, durch ein abgekühltes Rohr. Die gasförmigen Producte besitzen einen so äußerst unangenehmen Geruch, daß er nicht zu ertragen ist, wenn man sie nicht über Schwefelsäure leitet, welche das Riechende absorbirt und zerstört. Anfänglich kommt ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas; wenn aber die Destillation in vollem Gange ist, kommt bloß ölbildendes Gas, welches, wie

---

\*) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 55. p. 863.

\*\*) A. a. O. No. 53. p. 834.

\*\*\*) Archiv der Pharm. XVI. 61.

Hämly glaubt, auf diese Weise mit Vortheil bereitet werden könnte.

Im Anfange der Destillation werden nur das Eiweiß und solche fremde Substanzen zersetzt, die in dem eingetrockneten Milchsafte neben dem Caoutchouc enthalten sind. Die Temperatur, bei welcher diese zerstört werden, verträgt das Caoutchouc, und schmilzt nur; nachdem diese zerstört sind, kann die Temperatur bedeutend erhöht werden, ohne daß sich etwas verflüchtigt.

Die Destillationsproducte dieser ersten Einwirkung sind daher ihrer Quantität nach unbedeutend. Sie bestehen aus einem ammoniakalischen Wasser und aus Krystallen, die sich in der abgekühlten Röhre absetzen. Mit Aether behandelt, tritt die Flüssigkeit an diesen ein Oel von höchst widrigem Geruch ab. Dieses Oel scheint eine Salzbasis zu sein, die durch trockne Destillation hervorgebracht wird. Es verbindet sich mit Säuren, und die Verbindungen haben den Geruch des Oels größtentheils verloren, der aber durch stärkere Basen wieder hervorgerufen wird. Es ist, auch in Salzform, durch den Einfluß der Luft sehr veränderlich; es färbt sich, und setzt braune Flocken ab. Das Oel ist leichter als Wasser, wird an der Luft roth und braun getrübt. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Die von diesem Oele befreite Flüssigkeit enthält kohlensaures Ammoniak und Ammonium-Sulphydrat, die beim Verdunsten fortgehen, während ein Ammoniaksalz zurückbleibt, dessen Säure, bei der Abscheidung des Ammoniaks mittelst kohlensaurer Baryterde, mit dieser Basis ein krystallisirendes Salz gibt. Mit Alkalien, Bleioxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd gibt sie leichtlösliche Salze; gefällt wird sie aber von Bleiessig und salpe-

tersaurem Quecksilberoxydul. Jene Krystalle scheinen nichts anderes zu sein, als das Ammoniaksalz dieser Säure. Sie bilden sechsseitige Prismen, welche sich schon bei  $+95^{\circ}$  verflüchtigen. Im Wasser sind sie leichtlöslich, aber schwerlöslich in Alkohol. Ihre Lösung fällt Baryterde und Silberoxydsalze und den Bleizucker nicht, aber wohl den Bleiessig und das salpetersaure Quecksilberoxydul. Mit Chlorcalcium geben sie einen Niederschlag, der sich jedoch in mehr zugesetztem Wasser wieder auflöst. Himly hält diese Säure für wenig verschieden von der Brenzschleimsäure.

Sobald diese Producte aufgehört haben, werden sie aus der Vorlage herausgenommen und die Hitze gesteigert, so daß das Caoutchouc auf's Neue in's Kochen kommt; dann muß das Feuer schnell weggenommen werden, weil die Dämpfe mit großer Schnelligkeit entwickelt werden, und die Fortsetzung der Destillation nur einer sehr mässigen Hitze bedarf. Jetzt geht ein Oel über, welches anfänglich farblos ist, dann aber gelb, braun und am Ende schwarz und dick wird; wo dann die Hitze wieder verstärkt werden muß. Zuletzt bleibt bei völligem Glühen nur Kohle in der Retorte zurück.

Das erhaltene Oel beträgt ungefähr  $\frac{2}{11}$  von dem angewandten Caoutchouc. Es ist ein Gemische von mehreren Oelen von verschiedener Flüssigkeit. Himly versuchte ihre Trennung durch eine fractionirte Rectification, die er nach dem ungleichen Siedepunkte des Rückstandes regulirte. Er kochte bei  $+56^{\circ}$ , und das Destillirende wurde aufgefangen, bis der Siedepunkt auf  $+96^{\circ}$  gestiegen war. Dann wechselte er die Vorlage, was dann wieder geschah, als der Siedepunkt auf  $+200^{\circ}$ ,  $250^{\circ}$ ,  $280^{\circ}$ ,  $335^{\circ}$ ,  $360^{\circ}$  und darüber sich erhöht hatte.

den geringsten Theil  
ste durch fractionirte  
in Oele von verschie-  
den. Das flüchtigste  
33°, und ein specifi-  
schwererartig, schwellt  
wie es auch Schwefel-  
mehrerer andere Kör-  
per es nicht verdichtet  
Brom Verbindungen  
verschiedenem Koch-  
salz über erhitzte Kalk-  
das Oel mit gleichem  
dieses kann je-  
da die Salzbilder be-  
daraus abgetrennt  
werden von con-  
tinen Farbe und ohne  
säure aufgelöst. Lieh-  
may destillirte flüch-  
tigkeite, beim Ver-  
wenden Schwefelsäure  
nach schwefliger  
säure zugefügt wurde,  
ab, welches dem auf-  
Siedepunkt nun aber  
ein verändertes Oel  
wohl dieses, wie auch  
kohlenstoff und Was-  
Verhältnissen, wie im  
leichteren Oele sind;  
des weniger flüchti-  
gkeiten in England be-  
genannt wird.  
höherer Temperatur als

+96° übergehen, sind ebenfalls Gemenge. mit geschüttelt, zieht ein wenig Kreosot an. telt man sie hierauf mit verdünnter Schwefel so scheidet sich ein braunes Harz ab, und lieren ihren üblen Geruch. Sättigt man die mit Alkali, so gibt sie einen weissen Nieders und es entsteht ein Geruch nach Opium.

Diese Oele, die alle fast dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinoel haben, vereinigt mit Salzsäuregas. Die Verbindung ist flüchtig. Schwefelsäure werden sie aufgelöst, und durch Wärme ein Oel daraus abgeschieden, welches verändert umdestillirt werden kann und viel zu enthalten scheint. Aus der Schwefelsäure hierauf durch Wasser ein Oel abgeschieden, welches grünlich gefärbt ist. Lässt man die Säure, welche durch Vermischung mit Wasser erhitzt hat, längere in dieser Temperatur, so scheiden sich daraus 2 Oele ab, ein leichteres und ein schwereres. Das letztere enthält Schwefelsäure. Diese beiden Oele gleichen dem in der Säure gelösten Oele nicht. Hinly fand durch die Analyse, dass die Oele, welche sich bei verschiedenen Temperaturen verflüchtigen, alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff bestehen, und dass um so mehr Kohlenstoff enthalten, je höher der Kochpunkt ist.

Es gelang ihm, von diesen Oelen ein Kautschuk zu scheiden und zu studiren, was er Kautschuk nannte. Es wird auf folgende Weise erhalten: Bei der Umdestilliren der Oele sammelt man das bei +14° welches zwischen den Kochpunkten +14° und +280° überdestillirt. Dieses Product wird mit einem Gemische von 1 Theil Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser geschüttelt, und dies mit neuem

so oft wiederholt, als sie sich noch damit färbt. Das abgeschiedene Oel wird dann zuerst mit Wasser und hierauf mit Kalihydrat ein Paar Mal abwechselnd geschüttelt. Hierbei verliert das Oel seinen widrigen Geruch und nimmt einen anderen angenehmen, ätherartigen Geruch an. Es wird nun mit Wasser destillirt, was man in raschem Kochen erhält und in dem Maasse wieder zufügt, als es mit dem Oel abdestillirt. Wenn die Wasserdämpfe nur noch Spuren von Oel absetzen, unterbricht man die Destillation; man nimmt das in der Vorlage gesammelte Oel ab, und rectificirt es noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise. Darauf befreit man es durch Chlorcalcium von Wasser, und rectificirt es für sich; fängt das Uebergehende aber in Fractionen auf, indem das Kautschin in dem enthalten ist, was zwischen  $+160^{\circ}$  und  $+170^{\circ}$  übergeht. Dieses Oel wird wieder umdestillirt, aber ohne es kochen zu lassen; Alles, was übergeht, bevor die Temperatur  $+166^{\circ}$  erreicht hat, ist ein flüchtigeres Oel, was abgeschieden wird. Der Rückstand wird hierauf überdestillirt. Das, was nun überdestillirt ist, wird aufs Neue rectificirt, indem man abscheidet, was unter  $+166^{\circ}$  verdunstet, und unterbricht die Rectification, wenn die Temperatur auf  $+171^{\circ}$  gestiegen ist, wodurch man ein Oel erhält, dessen Siedepunkt nicht niedriger ist, als  $+168^{\circ}$ , und der bei der Destillation nicht höher als  $+171^{\circ}$  steigt. Dieses sättigt man mit trockenem Salzsäuregas in einem mit Eis umgebenen Gefäße, und leitet das Gas so lange hinein, bis die Farbe des Oels schwarzgrün geworden ist und es an der Luft einen Rauch ausstößt. Die Verbindung verwahrt man in einem bedeckten Gefäße an einem kalten Orte einige Tage hindurch auf, um eine geringe Portion einer bräunli-



chen, harzähnlichen Substanz absetzen zu lassen, von welcher das Oel dann mit Vorsicht abgenommen wird. Die braune Flüssigkeit löst man in wasserfreiem Alkohol, fällt sie daraus durch Wasser, und schüttelt sie mehrere Male mit lauwarmem Wasser; hierauf befreit man die Verbindung mit Chlorcalcium von Wasser, destillirt sie ein Paar Mal über kaustische Baryterde, und dann mehrere Male über Kalium, bis sich dieses dabei nicht mehr braun färbt und das Uebergehende eine wasserklare Flüssigkeit ist, die ihren Siedepunkt unveränderlich bei  $+171^{\circ}$  hat.

Das Kautschin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein wasserklares Liquidum, ungefähr von der Flüssigkeit wie Wasser; es riecht dem Citronenöl nicht unähnlich, der Geruch aber haftet lange an den Fingern. Es schmeckt eigenthümlich, aromatisch, brennend, hat bei  $+16^{\circ}$  und  $0''{,}748$  Druck ein spec. Gew.  $= 0,8423$ . Das spec. Gew. seines Gases  $= 4,461$ . Sein Siedepunkt ist  $= +171^{\circ},5$  bei  $0''{,}75$  Druck. Es erstarrt nicht bei  $-39^{\circ}$ , macht auf Papier einen Fettfleck, welcher bald abdunstet, hinterläßt dabei aber einen Fleck, der von dem Einfluß der Luft auf die Zusammensetzung des Oels herrührt. Es bewirkt keine Reaction auf Pflanzenfarben; Wasser nimmt davon  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts auf, und bekommt dadurch seinen Geruch. Es selbst löst aber Wasser in größerem Verhältnisse auf, so daß es, wenn es damit gesättigt ist, bei  $+80^{\circ}$  trübe wird, unter Abdunstung und Absetzung des Wassers. Wasserfreier Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in allen Verhältnissen. Durch längeren Einfluß der Luft wird es gelblich und bekommt einen bitteren Geschmack, was von einer

geringen Menge einer gelblichen, bitteren Substanz herrührt, die Kalihydrat daraus auszieht. Mehrere Jahre der Luft ausgesetzt, verharzt es sich am Ende. Das Harz ist gelb, zähe und bitter. Es absorbirt allmählig Sauerstoffgas bis zu seinem 45fachen Volumen, ohne sich scheinbar zu verändern. Es absorbirt sein doppeltes Volum Wasserstoffgas und sein 8faches Volum Stickgas. Beim Kochen löst es die Hälfte seines Gewichts Schwefel auf, der beim Erkalten zum größten Theil wieder auskrystallisirt. Von Phosphor löst es beim Kochen nur sehr wenig auf, der dann beim Erkalten theils in Tropfen, theils krystallisirt sich wieder ausscheidet. Selen wird davon nicht aufgelöst. Mit Chlor, Jod und Brom vereinigt es sich zu öartigen Körpern. Kalium wirkt nicht darauf.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es in ein Harz verwandelt, es reducirt aber nicht die Metallsuperoxyde. Es absorbirt sein 11faches Volum Kohlensäuregas. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte verwandelt es aber unter Entwicklung von Stickoxydgas in ein braunes, zähes und bitteres Harz. Salpetrigsäuregas wird von Kautschin in großer Menge absorbirt, wodurch es zuerst gelb, dann grün, und am Ende in ein gelbes Harz verwandelt wird. Stickoxydulgas und Stickoxydgas werden davon nur wenig absorbirt. Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich damit unter freiwilliger Erhitzung und Entwicklung von schwefliger Säure. Setzt man mehr Kautschin hinzu, als die Säure zu sättigen vermag, so scheidet sich dieses ab, während die Säure eine braune, schmierige Masse bildet, die, in Wasser gelöst und mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, ein lösliches Baryterdesalz liefert, welches, mit den schwefelsauren Sal-

zen von Kali, Natron, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd zersetzt, in Wasser lösliche Salze bildet, die nicht krystallisirt erhalten werden können. Concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure löst viel Kautschin auf, färbt sich damit rothbraun, hierauf braun, schwarz und verdickt sich. Nach 24 Stunden wird ein farbloses flüchtiges Oel abgeschieden, welches wie Petroleum riecht, ein spec. Gew.  $\approx 0,86$  besitzt, und bei  $+203^{\circ}$  siedet. Aus der darunter stehenden sauren Flüssigkeit scheidet Wasser ein bräunliches Oel von Rosmaringeruch ab, welches durch Rectification nur gelblich wird und einen aromatischen Geruch erhält.

Das Kautschin verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zu ölähnlichen Körpern. Fluorwasserstoffsäure scheint jedoch ohne Einfluss darauf zu sein. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Phosphorwasserstoff vereinigen sich nicht damit. Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure und Weinsäure haben keinen Einfluss darauf. Die Benzoesäure und fetten Säuren sind darin sehr leicht auflöslich. Die Alkalien wirken nicht darauf, aber es absorbirt sein dreifaches Volum Ammoniakgas. Die Metalloxyde wirken darauf gar nicht. Im Allgemeinen löst es keine Salze auf. Einige Chlorüre und Chloride werden davon in der Wärme zersetzt, unter Bildung von Chlorkautschin.

Das Caoutchouc schwellt in dem Kautschin sehr stark auf, und wird beim Kochen etwas darin aufgelöst. Wird es aber mit ein Wenig von einem der flüchtigeren Oele, die bei der Destillation des Caoutchoucs erhalten werden, vermischt, so löst es das Caoutchouc leicht und schon in der Kälte auf. Nach Abdunstung der Oele bleibt es schmierig zu-

mit Wasser seine  
 Es löst Camphor,  
 auf, aber es wirkt  
 nstein und Copal  
 stellte Analyse er-  
 mensetzung, wel-  
 88,44 Kohlenstoff  
 Auch enthält sein  
 8 Volumen Was-  
 s berechnete spe-  
 4,769, womit je-  
 reinatiment.  
 ern vereinigt wird,  
 elung einer Waa-  
 ein anderer Kör-  
 t dem Theile des  
 dung der sich bil-  
 , Diese sind alle

et ein gelbliches  
 atur schwerflüssig,  
 riecht stark äthe-  
 berträglich. Sein  
 die Behandlung  
 zersetzt in wer-  
 verliert aber je-  
 geht dabei allmäh-  
 über. Von Waa-  
 wohl von Alkohol  
 l von rauchender  
 r etwas darin auf,  
 auf, zersetzt es  
 llation mit Basen  
 welches weniger  
 chin.

Das Bromkautschin gleicht dem vorhergehenden vollkommen.

Das salzsaure Kautschin ist eine bräunliche Flüssigkeit von einem starken angenehmen Geruch und ekelhaften Geschmack. Es besitzt bei  $+15^{\circ}$  ein spec. Gew.  $= 0,950$  und erstarrt nicht bei  $-59^{\circ}$ . Bei der Umdestillirung gibt es Salzsäure. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, aber sehr leicht von Alkohol und Aether. Schwefelsäure entwickelt daraus Salzsäure und zerstört das Kautschin. Chlor und Brom treiben daraus die Salzsäure aus, und bilden Chlor- und Bromkautschin. Eine Lösung von Kalihydrat zersetzt es nicht, aber wohl die Destillation mit trocknen Basen. Es war zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,07	10	70,02
Wasserstoff	9,57	18	9,72
Chlor	20,36	2	20,26

$= C^{10}H^{18} + ClH.$

Das Bromwasserstoffsäure Kautschin ist dem vorhergehenden vollkommen ähnlich.

Oel aus  
Braunkohlen-  
theer.

Simon \*) hat gefunden, daß das aus Braunkohlentheer erhaltene rectificirte Brandöl die Eigenschaft hat, wie das Bernsteinöl, künstlichen Moschus zu bilden. Diese Thatsache ist aus dem Grunde von um so größerem Interesse, als der Bernstein mit der Braunkohle stets zusammen vorkommt.

Naphthalin  
und seine  
Verbindun-  
gen mit Salz-  
bildern.

In den Jahresberichten 1834, p. 356., 1835, p. 366., und 1836, pl. 437., habe ich Körper angeführt, die von Dumas und Laurent durch Ein-

\*) Poggend. Annal. XXXV. 160.

wirkung des Chlors auf Naphthalin hervorgebracht worden sind. Diese Verbindungen hat nun Laurent \*) zum Gegenstande einer sehr ausführlichen Untersuchung gemacht. Er hat sie mit einer erneuerten Analyse des Naphthalins begonnen, welches er auf die vorher schon angenommene Weise zusammengesetzt fand aus  $C^{10}H^8$ . Wenn Chlor oder Brom auf das Naphthalin wirken, so wird immer Wasserstoff in Form von Wasserstoffsäuren ausgeschieden, und dieser Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor-Atomen ersetzt. Diese Verbindungen ertragen keine Erbitzung, ohne nicht auf's Neue eine Portion Wasserstoffsäure zu verlieren, ganz so, wie es der Fall mit Chlorbenzin ist. Hierbei bleibt dann immer eine andere Chlorkohlenwasserstoff-Verbindung übrig, und, um diese mit einem Namen bezeichnen zu können, der sich von dem primitiven Körper ableiten läßt, hat sich Laurent das Naphthalin als aus 20 Atomen Kohlenstoff und 16 Atomen Wasserstoff zusammengesetzt vorgestellt. Für jedes Mal, als ein Doppelatom Wasserstoff daraus fortgeht, bleiben jene 20 Atome Kohlenstoff mit 14, 12, 10 und 8 Atomen Wasserstoff verbunden zurück, für welche Verbindungen dann die Namen auf folgende Weise gebildet werden: Naphthalase, Naphthalèse, Naphthalise, Naphthalose, wovon jedoch nicht alle Glieder gefunden sind.

Wenn Chlor auf Naphthalin einwirkt, so erhält man eine feste und eine flüssige Verbindung. Die flüssige ist schwer von der festen zu trennen. Um dieses zu bewirken, läßt man über Naphthalin so lange Chlorgas streichen, bis es in einen ölartigen Körper verwandelt ist, aus dem sich feste Kör-

Hydrochlorate de Chloronaphthalase (d. i. flüssiges Chlornaphthalin).

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 196.

ner abzusetzen anfangen. Ausser der öartigen Verbindung ist darin nun Naphthalin und die feste Chlorverbindung enthalten. Um ein wenig Naphthalin daraus abzuscheiden, läßt man es in einem offenen Gefäße bei  $+50^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$  einige Zeit stehen, löst es hierauf in Aether auf und kühlt die Lösung bis  $-10^{\circ}$  ab, wobei sich der grösste Theil des festen Chlorürs absetzt. Dann vermischt man die Aetherlösung mit Alkohol und läßt sie freiwillig verdunsten. Wenn  $\frac{2}{3}$  von dem Aufgelösten sich daraus abgeschieden haben, wird die Lösung davon abgegossen und der ferneren Verdunstung überlassen. Wenn sich dann ungefähr  $\frac{1}{3}$  wieder abgesetzt hatte, wurde dieses als rein betrachtet und untersucht. Die in der Lösung zurückgebliebenen  $\frac{2}{3}$  wurden für zu naphthalinhaltig angesehen, um angewandt werden zu können. Es bildet eine hellgelbe, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation Salzsäure abgibt, sich mit noch mehr Chlor verbindet und verschiedene Producte liefert, je nachdem die Einwirkung in der Kälte oder Wärme geschah. Von Kalium wird es langsam zersetzt. Durch Kali wird es bei der Destillation zersetzt. Salpetersäure verwandelt es in eine zähe Masse. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,435	20	60,9
Wasserstoff	3,525	16	3,9
Chlor	35,040	4	35,2

Hiernach berechnet Laurent die Zusammensetzung  $= C^{20}H^{14}Cl^2 + H^2Cl^2$ . Dieses ist eine sehr willkührliche Annahme, wofür er keinen andern Grund hat, als daß man es durch mehrere auf einander folgende Destillationen mit Kalihydrat da-

hin bringen kann, daß die Hälfte von Chlor daraus fortgeht, und Wasserstoff zur Reduction des Kali's abgeschieden werden müßte. Die Formel kann eben so gut durch  $C^{10}H^8 + Cl$  ausgedrückt werden, und es ist ganz einfach das frühere Chlornaphthalin; man erhält aber dadurch nicht die Reihen der as-, es- und is-Theorie bestätigt.

Die Verbindung, welche man durch die Destillation des Chlornaphthalins für sich erhält, und wobei Salzsäure fortgeht, wiewohl so langsam, daß erst nach der 6ten Destillation ein Atom Salzsäure daraus abgeschieden worden ist, fand er zusammengesetzt aus  $C^{20}H^{15}Cl^3$ , was er zu  $HCl + C^{20}H^{14}Cl^2$  zusammenstellt; eine Formel, die deutlich einen unvollkommen ausgebildeten Verbindungsgrad anzeigt, also ein Gemenge von zersetztem und unzersetztem Chlornaphthalin.

Wird das Chlornaphthalin 3 bis 4 Mal nach einander über Kalilauge abdestillirt, so verliert es die Hälfte seines Chlors und eine diesem entsprechende Menge Wasserstoffs, aber nicht aus dem Grunde, daß das Chlor als Chlorwasserstoff darin enthalten war, sondern weil für jedes Volum Chlor, welches sich mit dem Kalium vereinigt, ein Volum Wasserstoff aus der Verbindung zur Reduction des Kali's verwandt werden muß. Hierbei entsteht ein klarer, farbloser, öartiger Körper, welcher durch Undestillation, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure, nicht weiter zersetzt werden kann. Er ist zusammengesetzt aus:

Chloronaphthalase.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,1	20	74,25
Wasserstoff	4,0	14	4,24
Chlor	22,9	2	21,51

Laurent macht daraus die Formel  $= C^{20}H^{14} + Cl$ .



Hydrochlorate de Chloronaphthalène (d. i. festes Chlornaphthalin).

Des festen Chlornaphthalins ist bereits in dem vorigen Jahresberichte erwähnt worden. Es bildet sich nämlich, wenn das Naphthalin mit Chlorgas gesättigt wird. Der flüssige Theil wird dann mit kaltem Aether ausgezogen, und der feste Theil in einer bedeckten Flasche in kochendheißem Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, worauf er auskrystallisirt. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,79	20	44,97
Wasserstoff	2,70	16	2,90
Chlor	52,51	8	52,13

Laurent gibt dafür die Formel  $=C^{10}H^{12}Cl^2 + 2HCl$ . Aber es ist offenbar  $=C^{10}H^8 + 2Cl$ , und eben so wie der flüssige das Chlorür des Naphthalins ist, so ist der feste davon das Chlorid; aber diese einfache Ansicht paßt nicht in die as-, es-, is- und os-Theorie.

Chloronaphthalène.

Wenn das vorhergehende Naphthalinchlorid bis zum Kochen erhitzt wird, so erhält man die Chloronaphthalène. Dabei entwickelt sich Salzsäure, während ein öartiger Körper übergeht, der in der Vorlage erstarrt. Anfänglich ist dieser farblos, er wird aber gegen das Ende braun. In der Retorte bleibt am Ende ein wenig Kohle. Das Destillat wird durch Rectification gereinigt. Auch bildet sich dabei ein öartiges Product, welches man von Papier einsaugen läßt, worauf der Rückstand in Alkohol bei  $+15^\circ$  bis  $+20^\circ$  bis zur Sättigung aufgelöst wird, aus welcher Lösung es dann bei der Abkühlung bis  $+5^\circ$  bis  $+8^\circ$  auskrystallisirt. Es bildet durchscheinende, lange, oft paarweise der Länge nach zusammengewachsene, prismatische Nadeln, mit langer Zuspitzung, ist ohne Geruch und

Geschmack, unlöslich im Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei  $+44^{\circ}$  und erstarrt krystallinisch; es kann entzündet werden und brennt mit russender, grün umsäumter Flamme. Säuren und die Hydrate der Alkalien wirken nicht darauf. Kalium zersetzt es über  $+30^{\circ}$  mit Feuererscheinung. Chlor und Brom vereinigen sich damit. In Chlorgas erhitzt, gibt es Salzsäure. Es besteht aus:

	Gefunden:	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,40	20	61,4
Wasserstoff	2,95	12	3,0
Chlor	35,65	4	35,6

Es ist  $= C^{20}H^{12} + 2Cl = C^{10}H^6 + Cl$ .

Man erhält einen gleich zusammengesetzten, aber anders beschaffenen Körper, wenn Salzsäure aus dem Naphthalinchlorid auf nassem Wege mit Kalihydrat abgeschieden wird, auf die Weise, dass man das Chlorid in einer Alkohollösung von Kalihydrat auflöst, und die Lösung in einem sehr langhalsigen Glaskolben, worin sich die Dämpfe wieder verdichten und niederfließen können, kocht. Nach einer Stunde wird Wasser zugesetzt, worin sich das gefällte Chlorkalium auflöst und ein Oel abgeschieden wird, welches derselben Behandlung unterworfen werden muss, so lange sich bei neuem Kochen noch Chlorkalium bildet. Anfänglich ist es eine ölartige Flüssigkeit, die aber nach und nach zu einer weissen Masse erstarrt. Es ist ohne Geruch, im Wasser unlöslich, auflöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei  $+28^{\circ}$ , erstarrt aber erst wieder zwischen  $+18^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ , langsam Blätter bildend; es kann ohne Zersetzung destillirt werden, wird nicht von Säuren angegriffen, wird aber von Chlor

Parachloro-  
naphthalene.

zersetzt. Kalium entzieht ihm über  $+40^{\circ}$  unter Feuererscheinung das Chlor. Mit dem Vorhergehenden kann es zusammengeschmolzen, durch Krystallisation aber davon wieder getrennt werden. Er fand es mit dem Vorhergehenden procentisch gleich zusammengesetzt, weshalb er ihm den Namen Parachloronaphthalène gab.

Perchloronaphthalène.

Der Körper, welcher entsteht, wenn Chlorgas über Chloronaphthalène oder Parachloronaphthalène bei gewöhnlicher Lufttemperatur geleitet wird, hat den Namen Perchloronaphthalène erhalten. Das Chlor wird absorbirt, ohne daß Salzsäure frei wird. Darauf wird es mit Aether geschüttelt, und dieser wieder abgegossen, der Rückstand hierauf in kochendheißem Aether aufgelöst, der es dann beim Erkalten absetzt. Es wird auch durch Behandlung des Naphthalinchlorids und Naphthalinchlortürs mit Chlor erhalten. Es bildet kleine, glänzende, farblose Prismen, besitzt keinen Geschmack, ist wenig löslich in kaltem Alkohol und etwas löslicher in Aether. Es schmilzt bei  $+141^{\circ}$ , erstarrt krystallinisch und sublimirt unverändert. Von Säuren oder Alkalien wird es nicht angegriffen. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechn.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	26,61	20	25,4	3	25,29
Wasserstoff	1,27	12	1,2	2	1,37
Chlor	72,12	20	73,4	3	73,24

Laurent repräsentirt es mit  $=C^{20}H^{12}Cl^4 + Cl^{16}$ . Dies ist aber eine zu Gunsten dieser Theorie an den Haaren herbeigezogene Formel. Man könnte sogar behaupten, daß die Analyse noch zu gar keiner Formel berechtigte. 1,2 Proc. Kohlenstoff und 1,28 Proc. Chlor sind zu große Abweichungen. Ich habe 2 Berechnungen hinzugefügt, die

erste ist von Laurent, und die zweite ist von mir, um zu zeigen, daß die Analyse eben so gut zu einer viel einfacheren Zusammensetzungsart paßt  $= C^3 H^2 + 3 Cl$ , wiewohl auch diese nicht besonders wahrscheinlich ist, so lange nicht andere niedrigere Chlorverbindungen bekannt geworden sind. Jedenfalls zeigt sie, daß die Wichtigkeit, welche Laurent auf eine Verbindungsreihe von 20 Atomen Kohlenstoff mit 16, 14, 12 u. s. w. Atomen Wasserstoff legt, ganz imaginär ist, und daß diese Reihe wahrscheinlich aus mehreren, aus einer geringeren Anzahl von einfachen Atomen zusammengesetzter Kohlenwasserstoffarten, in Verbindung mit Chlor, gebildet wird.

Wenn man das Naphthalin, oder eine seiner vorübergehenden Verbindungen bei ihrem Siedepunkt, einem Strom von Chlor so lange aussetzt, als noch Salzsäuregas entwickelt wird, wobei jedoch die völlige Umwandlung nur sehr langsam vor sich geht, so erhält man noch einen anderen Körper, den Laurent Chloronaphthalose genannt hat. Man kann die Operation unterbrechen, wenn die Verbindung bei geringer Erniedrigung der Temperatur erstarrt. Durch wiederholte Auflösung in kochendheißem Alkohol und Umkrystallisiren kann man es von den mit Chlor weniger verbundenen Theilen trennen. Die einzige, wodurch es verunreinigt sein könnte, wäre die vorübergehende Verbindung, die man aber durch die Krystallform davon unterscheiden kann, oder, wenn sie eingemischt ist, durch Zerstörung mit Chlor. Es krystallisirt in langen 4- bis 6seitigen Nadeln, die auf verschiedene Weise gruppirt sind, ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether auflöslicher, als das Vorübergehende, schmilzt bei  $+126^\circ$ , sublimirt sich unverändert, brennt mit rufsender, grün umsäumter

Chloronaphthalose.

Flamme, wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert, zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalium unter Feuererscheinung, und, wenn seine Dämpfe durch glühende Kalkerde geleitet werden, so werden sie davon absorbirt, indem sich Chlorcalcium bildet, welches mit Kohle untermischt ist. Es besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,62	20	45,64
Wasserstoff	1,64	8	1,49
Chlor	52,74	8	52,87

Laurent gibt dafür die Formel  $= C^{20}H^8 + 8Cl$ . Offenbar aber kann, nach den gewöhnlichen Regeln für unsere Vergleichen, nicht angenommen werden, daß 8 Atome Chlor in ein zusammengesetztes Atom eingehen, und es ist klar, daß diese Verbindung, weit entfernt  $C^{20}H^8$  zu enthalten, nach der Formel  $C^5H^2 + Cl$  zusammengesetzt sein müsse.

#### Bromnaphthalase.

Das Brom vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit Naphthalin zu einem, anfänglich ölähnlichen, und hierauf, wenn mehr Brom hinzukommt, festen Körper. Diese zwei Verbindungen können nur schwierig vollkommen von einander geschieden werden, so daß sie ihren Analysen einen gewissen Grad von Unsicherheit geben. Auch hat Laurent's Analyse nicht zu einem annehmbaren oder mit Wahrscheinlichkeit übereinstimmenden Resultate geführt. Er nimmt an, aber ohne hinreichenden Grund, daß die flüssige Verbindung ist  $= C^{20}H^{14}Br^2$ , wovon die Analyse bedeutend abweicht. Es scheint jedoch mit vielem Grund vermuthet werden zu können, daß hier, gleichwie mit Chlor, ein flüssiges Naphthalinbromür und ein festes Naphthalinbromid gebildet werde.

Behandelt man Naphthalin mit Brom in der Wärme so lange, als dabei Bromwasserstoffsäure gebildet wird, so erhält man einen Körper, der beim Erkalten erstarrt, und welcher durch Auflösen in Alkohol und Krystallisation gereinigt werden kann. Er krystallisirt in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei  $+59^{\circ}$ , erstarrt zu einer faserigen Masse, kann unverändert sublimirt werden, ist entzündlich und brennt so lange er von aussen erhitzt wird. Kalium zersetzt ihn beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt ihn erst beim Erhitzen; Schwefelsäure verändert ihn wenig oder nicht. Chlor verwandelt ihn beim Erhitzen in Chlornaphthalase. Schwefel wird in der Wärme davon aufgelöst, aber beide Körper trennen sich wieder beim Erkalten, indem der Schwefel ankrystallisirt. Werden sie zusammen erhitzt, bis die Verbindung brandgelb geworden, so erhält sich die Verbindung noch bei  $+10^{\circ}$  flüssig, und werden sie noch stärker erhitzt, so vereinigt sich das Brom mit dem Schwefel- und Wasserstoff, und geht damit fort, während Kohle zurückbleibt. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,17	20	42,9
Wasserstoff	2,25	12	2,1
Brom	55,58	4	55,9

Es ist also nicht Naphthalinbromid, sondern  $= C^{10}H^6 + Br$ , und das Brom scheint daher, nach diesen Untersuchungen, auch in diesen Naphthalinverbindungen dem Chlor analog zu bleiben.

Die dieser Verbindung entsprechende Chlorverbindung kann mit Brom verbunden werden, wenn

sie in einem verschlossenen Gefäße mit Brom übergossen wird. Anfänglich löst sie sich darin auf, erstarrt aber dann damit zu einer krystallinischen Masse. Dabei wird keine Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entwickelt. Das überschüssige Brom wird mit kaltem Aether abgewaschen, und die Verbindung durch Auflösen in heißem Alkohol oder Aether und Krystallisation gereinigt. Die Krystalle sind denen des Perchloronaphthalose ähnlich. Nach Laurent's Analyse besteht die Verbindung aus  $C^{10}H^6Cl^2 + C^{10}H^6Br^4$ . Das Jod wirkt nicht auf Naphthalin, und die Cyanverbindungen, deren Existenz er vermuthet, sind nicht näher untersucht worden.

Ich will nun die Reihe von Laurent's Verbindungen nach seiner hypothetisch angenommenen Verbindungsweise anführen, und hierauf, nach meiner Betrachtungsweise, das wahrscheinlich Unrichtige in dieser Zusammenstellung nachweisen.

Naphthaline . . . . .	$= C^{20}H^{16}$
Chloronaphthalase . . . . .	$= C^{20}H^{14}Cl^2$
Salzsaure Chloronaphthalase	$= C^{20}H^{14}Cl^2 + 2HCl$
Basisch - salzsaure Chloro-	
naphthalase . . . . .	$= C^{20}H^{14}Cl^2 + HCl$
Chloronaphthalèse . . . . .	$= C^{20}H^{12}Cl^4$
Salzsaure Chloronaphthalèse	$= C^{20}H^{12}Cl^4 + 4HCl$
Perchloronaphthalèse . . . . .	$= C^{20}H^{12}Cl^4 + 16Cl$
Chloronaphthalose . . . . .	$= C^{20}H^8 Cl^8$

Wenn es sich darum handelt, zu beurtheilen, was, vergleichungsweise mit einem anderen, das Gewicht von einem Atom ist, so bedienen wir uns in der unorganischen Natur der einfachsten Verhältnisse, in welchen die Körper unter einander sich verbinden, und nehmen dann die kleinste Anzahl von

1 der Verbindung enthalten zusammengesetzten Körpers  $\text{P}^2$ ,  $\text{MnO}^2$ ,  $\text{Mn}^2\text{O}^2$ . Dafs eines Atoms sei, finden wir nicht, dafs es sich mit 1 Atom der organischen Natur kombiniren Weise die vereinigten Körper relative Anzahl von Atomen reduciren; aber wir suchen Körpern zu verbinden, und Atomgewicht des unorganischen Atomgewicht des damit verbundenen. Wir können uns dabei nicht, dafs der organische oder zu 2 Atomen in die Verbindung. Dieser Irrthum ist von wenig Nutzen berichtigt, wenn eine deren Verhältnisse bekannt ist damit anfangen, das organische bestimmen, und nach die vielen unorganischen Atome, chemischen Atome, berechnen wissenschaftlich und gelandete Resultaten, die auf keinem Einfällen des Theoretisirens. So kommt mir auch Lauer. Auf welchen Grund stützt sich dafs das Naphthalin aus unserer Art, das Atomgewicht ist, es verbunden zu erhalten. Unter den hier angeführten welche unmittelbar aus der mit Naphthalin entstehen. Chlor ist gewöhnlich ein Atom des Körpers, welcher



sich damit verbindet. Das flüssige Chlornaphthalin besteht aus  $C^{10}H^8 + Cl$ , und das krystallisirte aus  $C^{10}H^8 + 2Cl$ . Hieraus wird es klar, daß das Atom des Naphthalins  $C^{10}H^8$  sein muß, und daß, wie bereits erwähnt, das eine ein Chlortür, und das andere ein Chlorid sei; diese Ansicht ist einfach, leicht falschlich, den Verbindungen des Chlors mit nicht zusammengesetzten Radicalen analog, und deshalb wahrscheinlich. Nach Laurent's Ansicht enthalten diese einfachen Verbindungen dagegen Salzsäure; sie sollten daher z. B. dem sauren Fluorkalium und den Verbindungen mehrerer Haloidsalze mit ihren Wasserstoffsäuren, welche alle sauer sind, und ihre Säure sehr leicht, selbst durch die schwächsten Basen verlieren, analog sein. Aber hier ist die Verbindung nicht sauer, und tritt nur mit der größten Schwierigkeit die darin angenommene Salzsäure an Basen ab. Es ist also klar, daß sie keine Salzsäure enthalten, und daß die, welche sie abgeben, erst durch die Zersetzung des zusammengesetzten Radicals, und durch eine stärker eingreifende Umsetzung der einfachen Atome entsteht. Außerdem kann man wohl fragen, ob eine weniger wissenschaftliche Formel aufgestellt werden kann, als diese:  $C^{20}H^{12}Cl^4 + 16Cl$ , was ein einfaches Atom ausmachen soll. Nach meiner Ansicht umfassen Laurent's sehr verdienstvolle Versuche Chlorverbindungen von mehreren verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen, nämlich von Naphthalin  $= C^{10}H^8$ , von Naphthalase  $= C^{10}H^7$ , von Naphthalèse  $= C^{10}H^6$ , von Naphthalose  $= C^6H^2$ , und vielleicht von  $C^8H^2$ . Da Laurent eine Zusammenstellung von Theilen gemacht hat, welche zu einem Ganzen nicht zusammengestellt werden können oder dürfen, so muß dieses zerfallen, wobei es sehr zu wünschen ist, daß

seine Nomenclatur mit einer vertauscht würde, worin die Namen der verschiedenen Verbindungen von einem weniger sicheren Gedächtnisse nicht so leicht verwechselt werden können \*).

Bei einer Vergleichung zwischen Benzin und Naphthalin ist es ganz einleuchtend, daß sie zu einer und derselben Art von Körpern gehören, welche sich in ihren Verhältnissen einander nachahmen. Diese Vergleichung hat Laurent verfolgt, und ist bei der Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure auf die weiteren Analogien mit den Verbindungsweisen des Benzins gekommen \*\*).

Nitronaphthalase.

Wird Naphthalin mit kochender Salpetersäure behandelt, so sammelt sich, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Lage eines gelben Oels, welches nach 15 bis 20 Minuten die Eigenschaften des Naphthalins ganz und gar verloren hat. Sich selbst überlassen, erstarrt es langsam zu einem Gewebe von gelben Krystallen, welche aus Nitronaphthalase bestehen, zwischen welchen sich noch ein flüssiger Körper befindet, der zwischen Papier ausgepresst wird, obwohl die Krystalle noch viel davon zurückhalten. Dann sättigt man damit kochenden Alkohol, welcher beim Erkalten Tropfen von Nitronaphthalase und der flüssigen Verbindung absetzt, die man entfernt. Hierauf krystallisirt die Nitronaphthalase aus, die dann ferner durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit Alkohol völlig gereinigt werden muß. Durch

\*) Diese Namen, und selbst ihre französische Form, sind bloß der Verständigung wegen hier beibehalten worden; es steht zu hoffen, daß man im Deutschen nie wieder Gebrauch davon machen werde.

W.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 376.

erneuerte Auflösung des aus der Mutterlauge abgesetzten Oels glückt es, noch mehr Nitronaphthalase daraus abzusondern. Das Naphthalin absorbiert die Dämpfe der rothen Salpetersäure, und verwandelt sich damit ohne Beihülfe von Wärme in Nitronaphthalase und einen flüssigen Körper, der aber verschieden zu sein scheint von dem, welcher mit der flüssigen Säure erhalten wird. Die Nitronaphthalase bildet schwefelgelbe, vierseitige Prismen, mit sehr langer vierseitiger Zuspitzung. Sie schmilzt bei  $+43^{\circ}$ ; beim Erstarren steigt das Thermometer schnell auf  $+54^{\circ}$ . Zu Tropfen geschmolzen, kann sie abgekühlt werden, ohne zu erstarren; sie erstarrt aber, sobald sie berührt wird. Sie kann ohne Zersetzung sublimirt werden; steigt die Temperatur dabei aber hoch, wenn man mehr davon auf einmal erhitzt, so zersetzt sie sich mit einer Art Detonation, die mit einem dunkelrothen Feuer begleitet wird. Sie kann entzündet werden und brennt mit rufsender Flamme fort. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether. Durch Chlor wird sie zersetzt und in ein pomeranzenrothes Oel verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt. Das dabei Krystallisirende ist Chloronaphthalase ( $=C^{10}H^8 + Cl$ ). — Brom zersetzt sie in Bromnaphthalase ( $=C^{10}H^8 + Br$ ). Jod greift sie nicht an. — Mit Schwefel läßt sie sich ohne Veränderung zusammenschmelzen. Das Gemisch entwickelt bei höherer Temperatur schweflige Säure und färbt sich grün. Das Grüne kann mit Aether ausgezogen werden. Wenn das in diesem Unlösliche stärker erhitzt wird, so bläht es sich auf und läßt eine vielfach voluminösere Kohle zurück. Von Kalium wird sie bei  $+43^{\circ}$  mit einer Art Detonation zersetzt. Salzsäure wirkt

wird sie aufgelöst, und gefällt. Wird sie sich braun, und mehr gefällt. Sie to-sulfurique, die Alkohol lösliches g von Kalihydrat oder nicht Veränderung von Kali in Farbe auf. Tropft Schwefelsäure, so h fortgeschrittenen t. Bei fortgesetzten Ende unter Auf-eine blasig aufgem der Nitronaph-rieder Naphthalin, ch nicht beschrie-

mo.	Berechnet.
0	69,73
4	3,97
4	18,28
2	8,07

O + N. Ihre Ent-  
erklärt: 2 Atome  
2 Atome Wasser-  
sauerstoff auf, we-  
ches aus  $C^{10}H^{14}O$   
1 Atom salpetriger  
scheint in isolirter  
können, wenn die  
wichtsmenge Kalk-  
vird. Als Destillat

erhält man ein braunes Oel, Ammoniak, unveränderte Nitronaphthalase, und im Halse der Retorte ein dickes, gelbes Liquidum, welches beim Erkalten erstarrt. Dieses ist Naphthalase, welche mit Aether, worin sie beinahe unlöslich ist, von den übrigen Destillationsproducten befreit werden kann. Die Naphthalase ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt nicht bei  $+250^{\circ}$ , fängt dabei aber an sich zu sublimiren. Darüber schmilzt sie, geräth in's Kochen und gibt ein gelbes Gas, welches sich zu gelben Blättern und Nadeln sublimirt. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und ertheilt derselben schon in kleinen Mengen eine schöne veilchenblaue Farbe. Wasser fällt sie daraus unverändert. In dieser Hinsicht gleicht sie dem Idrialin, wovon sie übrigens verschieden ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	87,00	20	88,80
Wasserstoff	4,80	14	5,10
Sauerstoff	8,20	1	6,10

Laurent betrachtet sie demnach als  $C^{20}H^{14}O$ , oder als Naphthalasoxyd. Die Analyse konnte wegen Mangels an Substanz nur einmal angestellt werden. Vorausgesetzt, daß eine neue Analyse dem berechneten Resultate näher kommt, muß ihre rationelle Formel, verglichen mit der der Chlornaphthalase,  $= C^{10}H^7 + O$  sein, oder das Oxyd besteht aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff — Laurent macht darauf aufmerksam, daß die richtige Zusammensetzung des Idrialins vielleicht  $= C^{20}H^{14}$  sei, so daß es also die Naphthalase wäre.

Nitronaphthalase.

Kocht man die Nitronaphthalase mit Salpetersäure, oder setzt man die Behandlung des Naphthalins

röhre führt, bis so viel  
 ist, daß das obenauf-  
 im Rückstande von Säure  
 ein Erkalten, und wird  
 warmem Wasser, und  
 then, so bleibt Nitro-  
 iose bildet ein krystalli-  
 l, unlöslich in Wasser,  
 in, mehr aber in Aether  
 - 185°, und sublimirt sich  
 in Masse erhitzt, detonirt  
 erscheinung: Salpeter-  
 nicht, darauf Schwefel-  
 Wärme damit gesättigt,  
 n, ab, und Wasser fällt  
 ist sich mit Schwefel zu-  
 bildung von Schwefelwas-  
 säure, und Hinterlassung  
 Hydrat entwickelt daraus  
 t sich braun. Das Melale  
 durch Erhitzen mit Kalk-  
 Naphthalin und ein brau-  
 eibt mit Kohle vermischt

en.	Atome.	Berechnet.
3	10	55,43
10	6	2,71
17	4	29,06
6	2	12,80

O + N gibt, oder eine  
 aphthaloxyd mit einem

Jahresb. 1834, p. 300.,  
 2.), eine krystallinische

Paranaph-  
 thaloc.

Substanz aus Steinkohlentheer, wurde  
 rent \*) mit Salpetersäure behandelt, wo  
 krystallinischen Körper erhielt, der durch  
 Sauerstoff gereinigt werden konnte, und welch  
 paranaphthalene nennt. Er ist ohne  
 Geruch und Geschmack, sublimirt unter theil-  
 weiser Zersetzung, verbrennt ohne Rückstand, ist  
 löslich in Wasser und Alkohol, wenig  
 Aether, aber leichtlöslich in Schwefeläther  
 oder durch Wasser gefällt wird. Kochen-  
 säure löst auch etwas davon auf. Selen-  
 hydrat und Kalkerde verändern ihn nicht  
 ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.
Kohlenstoff	81,0	15
Wasserstoff	3,6	8
Sauerstoff	15,4	2

Hiernach besteht er aus  $C^{15}H^8O^2$   
 Name Paranaphthalene konnte leicht ver-  
 fassen, daß er mit Naphthalene isomerisch  
 dieses ist nicht damit gemeint. Der Name  
 eben so geschmacklos als unpassend.

etc der  
 Ölung  
 ischer  
 anzen  
 der  
 de.  
 leum.

W. Gregory \*\*) hat das Petroleum  
 goon untersucht. Es ist butterartig, bei  
 einem Stich in's Grüne, und wird erst  
 flüssig. Sein spec. Gew. = 0,880. Es  
 unangenehm, gemischt nach Blumen und  
 der Rectification ist das erste Drittheil  
 bläsiggelb und von angenehmerem Geruch  
 nicht-destillirte. Das zweite Drittheil riecht  
 rauchähnlich, und setzt in der Kälte ein

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 220.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, L. 1.

nische Substanz ab, die bei  $+20^{\circ}$  darin wieder aufgelöst wird. Das letzte Dritttheil erstarrt ganz, kann aber durch Auspressen von einem dicken Oel, welches die festen Theile zurückhalten, und durch erneuerte Auflösungen in Aether und Krystallisationen rein und farblos erhalten werden, worauf es in allen seinen Verhältnissen dem Paraffin gleicht. Sein spec. Gew.  $= 0,915$ . Es schmilzt bei  $+55^{\circ}$ . Sein spec. Gew. ist dann viel geringer, denn es schwimmt nun auf Alkohol von 0,740; es sinkt darin aber beim Erstarren wieder unter. Es erstarrt bei  $+51^{\circ}$ . Ausser in diesen beiden Punkten, nämlich spec. Gew. und Siedepunkt, stimmt es übriges ganz und gar mit Paraffin überein (das spec. Gew. des Paraffins ist  $= 0,87$ , und sein Schmelzpunkt bei  $+43^{\circ},75$ ), und dürfte wohl als Paraffin zu betrachten sein, wenn man es auch zur Auszeichnung Petrol-Paraffin nennen könnte.

Den flüchtigsten Theil des Petroleums fand Gregory dem Eupion so ähnlich, dass er es für sehr wahrscheinlich hält, dass darin Eupion enthalten sei. Sein spec. Gew. war  $= 0,760$ , und sein Kochpunkt bei  $+93^{\circ}$ , wiewohl dieser den Anfang des Kochens anzeigt, indem der Kochpunkt später sich erhöhte. Durch Reinigung mit Schwefelsäure und Kali erniedrigte sich das spec. Gew. auf 0,744, und der Kochpunkt auf  $+82^{\circ}$ .

Hefs\*) hat ebenfalls das Petroleum untersucht, und er ist dabei zu einem gleichen Resultate, wie Gregory, gekommen, dass nämlich, um mich Hefs's Ausdruck zu bedienen, Reichenbach's Eupion-Naphtha enthalten. Das Eupion, welches Hefs aus dem Theer von Birkenrinde abschied,

\*) Poggend. Annal. XXXVI. 417.



hatte alle Eigenschaften der Naphtha, und hatte nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Kali den eigenthümlichen Geruch des Eupions verloren. Es ist also wohl wahrscheinlich, daß, wenn auch gerade nicht das Eupion, welches Reichenbach in seinem reinsten Zustande erhalten hatte, Naphtha ist, wofür es sowohl zu leicht, als auch zu flüchtig ist, doch mit Petroleum identische Oele in den Brandölen enthalten sind, die nicht durch Schwefelsäure zersetzt und von Kali nicht aufgelöst werden. Hefs fand, daß die Zusammensetzung sowohl der natürlichen, als auch der von ihm künstlich bereiteten Naphtha  $= CH^2$  war, und daß sie also eine von den polymerischen Formen der Zusammensetzungswelse des ölbildenden Gases ist. Selbst der weniger flüchtige Theil des Petroleums und des Paraffins haben gleiche Zusammensetzung.

Brot im Torfmoor.

Hünefeld \*) hat einige Versuche beschrieben, über einen im Jahre 1806 in einem Torfmoor bei Borreby in Schonen gefundenen Körper, welcher im Außern ganz dasselbe Ansehn eines Brotes hatte, und von dem man mit Gewißheit zu wissen glaubte, daß er keine kürzere Zeit als 80 Jahre in dem Torfmoor gelegen haben könnte. Er fand ihn zusammengesetzt aus 16,8 Harz, löslich in Alkohol, 40,0 eines asphaltähnlichen, in Aether löslichen Harzes, 2,2 Wachs, 38,0 einer kohligen Substanz mit Spuren von Humus, und 3,0 Eisenoryd und Gyps. — Eine solche Verwandlung der Bestandtheile des Brotes in Harz hat wenig Wahrscheinliches für sich. Man kann also wohl fragen, ob das Untersuchte wirklich Brot gewesen ist, oder etwas Anderes, dem man die Form eines Brotes

---

\*) Journ. für pract. Chemie, VII. 49.

gegeben hatte. Professor Hünefeld, welcher im September des vergangenen Jahres bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Bonn, wo auch ich gegenwärtig war, diese Untersuchung vortrug, hatte die Güte mir das Stück zu zeigen, wovon das zur Analyse verbrauchte genommen war; der Form nach sah es allerdings wie ein Stück von einem Laib Brot aus. Ich erwähne dies deshalb, weil Prof. Hünefeld äußert: »es war entschieden ein Mehlbrot — dafür erkannte es auch Berzelius.« — Prof. Nilsson, welcher sich so viel mit Untersuchungen über die in den Schonen'schen Torfmooren vorkommenden Alterthümer beschäftigt hat, hat mir über diesen Fund Folgendes mitgetheilt: »Vor ungefähr 30 Jahren wurden in einem Torfmoor bei Borreby 5 bis 6 Stück Kuchen gefunden, die auf verschiedene Weise vertheilt wurden; ein Stück befindet sich in dem Museum zu Lund, ein anderes bekam der Besitzer von Tosterup, kam aber später durch Tausch nach Greifswald, und war vielleicht das, was dem Professor H ü n e f e l d zur Untersuchung gedient hat. Sie bestanden aus einer harzartigen Substanz, und in allen, welche ich gesehen habe, kann man mit einer Loupe Stückchen von eingemengtem Bernstein entdecken. Dasselbe Harz, welches darin die Hauptmasse ausmacht, habe ich als Kitt zur Befestigung der Feuersteinspitzen an den Wurfspießen gefunden. Diese Kuchen, welche von den Bauern Pysslingebröd genannt werden, sind von Zeit zu Zeit unter steinernen Geräthschaften gefunden worden, und sind also nicht bloß mehr als 80, sondern mehr als 800 Jahre alt.« — Nach diesen Umständen ist es also wahrscheinlich, daß die von Hünefeld analysirte Masse eine in Kuchenform gegossene Masse von dem Harzkitt gewesen ist, womit

man in früheren Zeiten steinerne Spitzen und Beile an die hölzernen Griffe befestigte.

**Baregia.**

Turpin <sup>1)</sup> hat die organischen Substanzen, die in den Mineralwassern zu Barège und Neris vorkommen und Baregin genannt worden sind, microscopisch untersucht. Die aus den ersteren Wassern waren eine schleimige Masse von verschiedenartigen Theilen, welche deutlich Ueberbleibsel zerstörter Infusionsthierchen waren. Die aus den letzteren sind Tremella Nostoc, wofür sie auch Robiquet <sup>2)</sup> erkannt hat.

K o e n e <sup>3)</sup> hat analysirt die Radix Pyretbri; Bley die Samen <sup>4)</sup>, Blumen <sup>5)</sup> und das Kraut <sup>6)</sup> von Achillea nobilis; Dumenil <sup>7)</sup> die Rinde von Pinus sylvestris; Nees von Esenbeck <sup>8)</sup> und Marquart den Saft der Ficus elastica; Geiger <sup>9)</sup> die Wurzelrinde von Cornus florida; Trommsdorf <sup>10)</sup> den Coriandersamen; Jori <sup>11)</sup> die Faba St. Ignatii; Semmola <sup>12)</sup> die Wurzel von Cyperus esculentus; Payen <sup>13)</sup> die Wurzelknollen von Oxalis orenata; Mannheim <sup>14)</sup> die Cubeben; Casanova <sup>15)</sup> die Radix Mudarii; Radig <sup>16)</sup> und Poggiale <sup>17)</sup> die Digitalis purpurea; Winckler <sup>18)</sup> die frischen Mohrköpfe; und Bley <sup>19)</sup> die Apricosen.

---

1) L'Institut, No. 140. p. 12. — 2) Annales de Ch. et de Ph. LX. 14. — 3) A. a. O. LIX. 327. — 4) Archiv der Pharm. I. 69. — 5) A. a. O. II. 123. — 6) A. a. O. III. 43. — 7) A. a. O. I. 61. — 8) Annal. der Pharm. XIV. 43. — 9) A. a. O. XIV. 206. — 10) Archiv der Pharm. II. 113. — 11) A. a. O. III. 53. — 12) Journ. de Ch. med. 2de Serie, pag. 256. — 13) A. a. O. pag. 260. — 14) A. a. O. pag. 352. — 15) A. a. O. pag. 413. — 16) Pharmac. Centralblatt, 1835, pag. 209. — 17) Journ. de Pharm. XXI. 130. — 18) Buchner's Repert. 2te Reihe, III. 289 u. 303. — 19) Journ. für pract. Chemie, VI. 294.

*Thierchemie.*

Lassaigne \*) hat die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der grauen und der weissen Gehirns-Gehirn.substanz untersucht; die dazu genommene Gehirnmasse war jedoch von einem Wahnsinnigen. Das spec. Gew. derselben war = 1,048, und ihre Zusammensetzung im gemischten Zustande:

Wasser . . . . .	77,0
Eiweiss . . . . .	9,6
Farbloses Fett . . . . .	7,2
Roths Fett . . . . .	3,1
Extractähnliche Substanz, Milchsäure und Salze . . . . .	2,0
Erdige phosphorsaure Salze . . . . .	1,1

Nachdem er das Gehirn in die Substantia corticalis und Substantia medullaris getrennt hatte, fand er diese zusammengesetzt aus:

	Subst. cort.	Subst. med.
Wasser . . . . .	85,0	73,0
Eiweiss . . . . .	7,5	9,9
Farbloses Fett . . . . .	1,0	13,9
Roths Fett . . . . .	3,7	0,9
Fleischextract, Milchsäure und Salze . . . . .	1,4	1,0
Erdige phosphorsaure Salze . . . . .	1,2	1,3

Um zu bestimmen, ob, nach der Angabe von Conërbe, das Gehirnfett von Wahnsinnigen mehr Phosphor enthalte, als das Gehirn von Gesunden

\*) Journ. de Chim. méd. 2de Serie, I. 344.

(Jahresb. 1836, p. 442.), unterphorgehalt \*) in dem in Alkohol Fette, welches durch Auskochen Alkohol, woraus es dann beim erhalten wird. Wenn dieses Fett oxydirt, und die dadurch gebildet gefällt und auf Phosphor berechnet Lassaigue 1,93 und 1,97 Proc. verschiedenen Versuchen. Inzwischen Lassaigue's Versuche der Einwirkung, da Couërbe den Phosphor in den Arten von Gehirnfett beschrieben 2 und 2½ Proc. variiren dabei deutlich zu erkennen. gibt von das Gehirn am meisten enthalten, gar keinen Phosphor entgegenzufolge der Angaben, das Fett, untersucht hat, beinahe alles (beinahe nichts von Couërbe's Fett, er am phosphorreichen fand, von Lassaigue's Untersuchung nichts beweist, weder für noch Angaben.

Blut.  
Mehrere  
Farbstoffe  
desselben.

Sanson \*\*) hat über das Blut eine Untersuchung angestellt, um über den Farbstoff in's Klare zu kommen. Er gibt an, dass in dem Blut eine Farbstoffe darin gefunden werden, wenigstens einer ganz neu ist. Diese Farbstoffe sind blau und wird durch Alkali grünlich. Die Bildung durch Alkalien ist gewiss bekannt und beobachtet gewesen, wusste, von welcher Substanz

\*) Journ. de Chim. med. 2de Serie

\*\*) Journ. der Pharm. XXI 420

Der blaue Farbstoff des Bluts kann auf folgende Weise abgeschieden werden: Man fällt das Blut mit Bleiessig, wäscht, und trocknet den Niederschlag. Dann kocht man diesen Niederschlag nach einander mit kleineren Portionen Alkohol von 0,83, so lange die siedend abgegossene Flüssigkeit sich noch trübt. Diese Lösungen sind blau, und der Niederschlag, welchen sie absetzen, ist Fett, mit welchem der Farbstoff sich vereinigt hat. Hierauf erhält man neue blaue Abkochungen, die kein Fett enthalten, und woraus der Farbstoff rein erhalten werden kann, indem er nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibt. Mit Aether scheidet man davon das Fett ab, so wie durch Erhitzen mit Alkohol bis  $+40^{\circ}$ , welcher ihn dabei nicht auflöst. Dieser Farbstoff ist unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Aether. Von kochendem Alkohol wird er in geringer Menge aufgelöst. Die Lösung ist himmelblau. Mit Ausnahme der höchst concentrirten Schwefelsäure wird er durch concentrirte Säuren nicht verändert. Ammoniak verändert die blaue Farbe der Auflösung in eine grüne; Säuren stellen aber die blaue Farbe wieder her. Chlor zerstört die Farbe. Seine mit Säure versetzte Auflösung wird nicht durch Blutlaugensalz gefällt, und nach Einwirkung von Chlor und dessen Verdunstung, wird durch Blutlaugensalz kein Berlinerblau gebildet.

Den rothen Farbstoff des Bluts stellt Sanson auf folgende Weise dar: Das getrocknete Blut wird mit Alkohol ausgekocht, anfänglich mit 50-, und hierauf mit 90procentigem. Der erste Alkohol zieht Salze und Extractivstoffe aus, der letztere aber Fett und den blauen Farbstoff. Darauf wird die Masse getrocknet; zu Pulver zerrieben,

und in concentrirter Schwefelsäure auf die Weise aufgelöst, daß man kleine Portionen nach einander in die Säure schüttet, um Erhitzung zu vermeiden. Dieses Gemische schüttet man dann in Wasser, was kalt erhalten wird. Durch das Wasser coagulirt die Masse, und das Wasser zieht daraus die Säure aus. Das Coagulum wird mit Wasser durchgerührt und auf einem Filtrum damit gewaschen, bis es anfängt rothgefärbt durchzulaufen (d. h. bis die überschüssige Säure ausgezogen und das neutrale schwefelsaure Blutroth sich aufzulösen anfängt); man legt es dann auf Löschpapier, damit davon die Feuchtigkeit eingesogen werde, und macerirt es hierauf mit 90procentigem Alkohol 24 Stunden lang. Hierbei erhält man eine dunkel rosenrothe Auflösung, die man abgießt; der Rückstand wird mit mehr Alkohol macerirt, so lange er sich noch stark färbt. Diese Lösungen in Alkohol werden genau mit Ammoniak gesättigt, dann der Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und das Uebrige im Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wird nun zuerst mit Wasser behandelt, welches daraus das schwefelsaure Ammoniak auflöst, hierauf mit Alkohol, welcher den Farbstoff auflöst und ihn beim Verdunsten zurückläßt; hierbei bleibt eine braune, pulverförmige Substanz ungelöst zurück, welche, nach Sanson, der dritte Farbstoff des Bluts ist. Von diesem ist auch eine kleine Portion in dem Rückstande, welchen der Alkohol beim Verdunsten hinterläßt, enthalten, und bleibt ungelöst, wenn dieser in Salzsäure, die mit 6 Theilen Wassers verdünnt ist, aufgelöst wird, worauf der reine Farbstoff durch Ammoniak, welches nicht im Ueberschusse zugesetzt werden darf, in Gestalt von durchscheinenden, lebhaft rothen Flocken ausgefällt wird.

Aus dem mit kaltem Alkohol behandelten sauren Blute erhält man mehr Farbstoff, wenn es mit Alkohol gekocht wird, der sich dabei anfangs purpur, und hierauf nach und nach braun färbt. Werden die Alkohollösungen vermischt, destillirt und auf eben angeführte Weise behandelt, so erhält man mehr Farbstoff und eine grössere Portion des braunen ungelöst.

Der so erhaltene rothe Farbstoff ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen auflöslich; er löst sich aber in Wasser mit blutrother Farbe auf, wenn dieses ein wenig freies oder kohlensaures oder borsaures Alkali enthält, und mit dunkler Rosenfarbe, wenn es Salzsäure enthält. Seine saure Auflösung wird durch Chlor, Galläpfelinfusion und Blutlaugensalz nicht gefällt. Chlor zerstört die rothe Farbe und färbt sie gelb. Wird das Gemisch zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand mit Wasser behandelt, so enthält dieses kein Eisensalz, woraus Sanson den Schluss zieht, daß dieser Farbstoff kein Eisen enthalte; ein Umstand, der jedoch nicht als bewiesen betrachtet werden kann, bevor nicht gefunden ist, daß er beim Verbrennen keine eisenhaltige Asche hinterläßt. Durch concentrirtes kalisches Kali, so wie auch durch Schwefelsäure, wird er, unter Beihülfe von Wärme, in eine grünlichbraune Substanz verwandelt.

Der braune Farbstoff, dessen Bereitung eben angeführt wurde, wird beim Trocknen violett. Er gibt eine stark eisenhaltige Asche nach dem Verbrennen. Sanson glaubt, daß diese Substanz durch eine zerstörende Einwirkung der Säure hervorgebracht sei; sie ist von derselben Beschaffenheit, wie die, in welche der rothe Farbstoff



absorbirende Enden hat, ständigen Veränderungen u  
 rische .. . Becquerel \*) und  
 arme. Reihe von Versuchen über  
 des Körpers und über di  
 gen, welche sie durch die  
 leiden kann, begonnen.  
 mit zusammengelötheten Ei  
 angestellt, die in die Kö  
 oder Thiere ohne Verletzung  
 und welche durch die Ver  
 weichungen der Magneten  
 chen electromagnetischen I  
 tionen der Temperatur an  
 gaben, wo die Verbindung  
 Versuche noch nicht zu all  
 führt haben, und außerde  
 sprochen ist, so verschiebe  
 Näheren, bis sich größere  
 tate daraus entnehmen lasse  
 vorläufig angeführt werden  
 in einem Muskel eine sic  
 Abweichung der Nadel be  
 die Junctur der Nadel in  
 Arm einer Person gesetzt.  
 dem Arm sagte, die Abwe  
 zu erkennen gab, daß die  
 mäßig um einen ganzen Gr  
 rnsaft .. . Braconnot \*\*) anaty  
 landen. Hunden, welcher vermitte  
 Schwämme, die nach 2 St  
 zogen wurden, gesammelt

\*) Annales de Ch. et de Ph.

\*\*) A. a. O. pag. 348.

drückte Flüssigkeit war etwas trübe von Magenschleim, und wurde filtrirt. Sie war nun nicht absolut klar, aber fast vollkommen farblos, und besaß einen sauren, scharfen, salzigen und etwas zusammenziehenden Geschmack. Mit Blutlaugensalz wurde sie blaugrün, und setzte allmählig ein wenig Berlinerblau ab, was beweist, daß der zusammenziehende Geschmack von einem aufgelösten Eisensalze herrührt, worin Braconnot das Eisen als Oxyd, nicht als Oxydul, antrifft. Sie veränderte sich und faulte nicht, obgleich sie lange an einem Orte verwahrt wurde, wo die Temperatur eine Fäulnis veranlassen konnte. Bis zur Syrupsdicke destillirt, gab sie ein Wasser, worin keine Spur von Essigsäure enthalten war. Dann wurde die Vorlage gewechselt, und nun ging ein saures Wasser über, welches nur Salzsäure enthielt. Der Rückstand gab dann beim Verdunsten in einer Schale mit übergelegtem Glase noch scharf saure Dämpfe von Salzsäure, und wurde sehr dunkel; am Ende setzten sich an dem Glase Dämpfe von Salmiak ab. Das Zurückbleibende zog aus der Luft Feuchtigkeit an, worauf das Zerflossene untersucht wurde, was Chlorcalcium enthielt. Ein Theil der Masse verbrannt, hinterließ einen kohligen Rückstand, woraus Wasser Kochsalz und Chlorcalcium auszog, die frei von überschüssigem Alkali waren. Kalkwasser bewirkte keinen Niederschlag darin, was beweist, daß kein phosphorsaures Natron darin enthalten war. Die ausgelaugte Kohle hinterließ beim Verbrennen zu Asche ein Gemisch von Eisenoxyd mit phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde \*).

---

\*) Ich kann hierbei hinzufügen, daß ich bei der Untersuchung des im vorigen Jahresberichte, p. 456., erwähnten Ma-

Um zu bestimmen, welche andern Substanzen noch in dem Magensaft enthalten waren, verfuhr Braconnot auf folgende Weise: Der Magensaft wurde bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke abgedunstet, und dann der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Aether liefs einen gelblichen, scharf sauren Syrup zurück, der mit Wasser verdünnt ein farbloses Oel von scharfem, pfefferartigem Geschmack absetzte. Dieses Oel röthete Lackmuspapier, und wurde von warmem Wasser aufgelöst, schied sich aber beim Erkalten wieder aus. Braconnot vergleicht es mit der scharfen ölarartigen Substanz im alten Käse. Die Flüssigkeit, woraus das Oel abgeschieden war, wurde mit Zinkoxyd gesättigt; nach der Verdunstung wurde aber nur Chlorzink erhalten, ohne Spur von milchsaurem Zinkoxyd, und wurde nach völliger Austrocknung durch Zerfließen wieder flüssig. Es enthielt zugleich eine thierische Substanz und ein wenig von dem scharfen Oel.

Das, was Aether ungelöst gelassen hatte, wurde mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Dieser Alkohol-Auszug enthielt dann neben freier Salzsäure Chlorcalcium und den größten Theil der in dem

Ma-

---

gensaftes von einem Menschen, ein damit übereinstimmendes Resultat erhielt: Der Magensaft hatte sich in einer verkorkten Flasche zwei Jahre lang erhalten, ohne daß er sichtbar verändert war, noch einen faulen Geruch angenommen hatte. Er wurde nicht durch freie Oxalsäure gefällt; wurde er aber mit kunistischem Ammoniak gesättigt, dann filtrirt und mit Oxalsäure vermischt, so fiel oxalsaurer Kalk nieder. Von Gallussäure wurde er nicht gefärbt, von Kaliumeisencyanid wurde er aber sogleich grünblau; von Kaliumeisencyanür nahm er diese Farbe erst nach mehreren Stunden an. Hieraus geht deutlich hervor, daß auch der Magensaft vom Menschen Chloreisen und Chlorcalcium enthält.

**Magensaft** befindlichen thierischen Substanzen. Und diese scheinen dieselben zu sein, welche in dem **Fleischextracte** enthalten sind. Aus dem im Wasser aufgelösten Extract fällt Kalkwasser eine von den thierischen Substanzen. Diese Substanz ist bräunlich gefärbt und mit ein wenig Talkerde vermischt, welche Kalkerde ausfällt. Seine Lösung in schwach angesäuertem Wasser wird durch Alkali, Eisenoxysalze und essigsaures Kupferoxyd gefällt. Die mit Kalkwasser gefällte Lösung enthält eine andere thierische Substanz, die durch diese Reagentien nicht gefällt wird. Ihre Menge beträgt mehr als die der vorhergehenden. Von Sublimat, so wie auch von Galläpfelinfusion, wird sie gefällt. Der letztere Niederschlag vereinigt sich bald zu einer braunen und zähen Masse, gleichwie der Niederschlag mit Thierleim; aber diese Substanz kann doch nicht Thierleim sein, weil sie in wasserfreiem Alkohol auflöslich ist. Eine Portion dieses sauren Extracts liess beim Sättigen mit Zinkoxyd die zuerst angeführte thierische Substanz fallen, gab aber nach dem Filtriren und freiwilligen Verdunsten keine Spur von milchsaurem Zinkoxyd. Aus diesen Versuchen schliesst **Braconnot**, dass die freie Säure des Magensaftes nur Salzsäure sei.

Das in Alkohol unlösliche bestand hauptsächlich aus Chlornatrium mit Spuren von Chlorkalium, Magenschleim, einer geringen Menge einer in Wasser löslichen thierischen Substanz, und wenig phosphoraurer Kalkerde.

Nach diesen Versuchen enthält der Magensaft: 1) freie Salzsäure in bemerkenswerther Menge; 2) Kochsalz in grosser Menge; 3) Salmiak; 4) Chlorkalcium; 5) Chloreisen; 6) Chlorkalium; 7) Chlormagnesium; 8) ein scharfes farbloses Oel; 9) eine

in Wasser und wasserfreiem Alkohol lösliche und durch Gerbstoff fällbare thierische Substanz; 10) eine nur in verdünnter Säure auflösliche und daraus durch die Salze von Eisenoxyd und Kupferoxyd fällbare thierische Substanz; 11) eine in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche thierische Substanz; 12) Magenschleim, und 13) phosphorsaure Kalkerde.

Verschiedene sehr merkwürdige Versuche über die Auflösung der Nahrungsmittel in dem Magen, sind von Eberle \*) angestellt worden. Er fand, daß ein künstlich zusammengesetzter Magensaft nicht das Vermögen hatte, die Nahrungsmittel vollkommen aufzulösen, wenn nicht zugleich ein wenig Magenschleim oder ein Stückchen von der Schleimhaut des Magens hinzugefügt wurde; dann aber erfolgte die Chymification vollkommen. Eine völlig ausgewaschene Schleimhaut, auch die aus der Harnblase, leistete dieselben Dienste, weshalb es also aussieht, als übe die Schleimhaut des Magens bei der Verdauung zugleich eine katalytische Kraft aus, die kein Lösungsmittel ohne dieselbe hervorbringen kann. Auf diese äußerst wichtige Forschung hoffe ich später zurückkommen zu können.

**Speichel.**

Donné \*\*) hat den Speichel bei verschiedenen Krankheiten untersucht, und glaubt gefunden zu haben: 1) Daß bei allen Reizungen in den ersten Wegen inflammatorischer Art der Speichel sauer werde und das Lackmuspapier röthe. Wenn der Mund des Kranken trocken ist, und die Secretion des Speichels beinahe aufgehört hat, so findet man ein in den Mund gelegtes Lackmuspapier nach einer Weile geröthet. 2) Daß in dem Maasse, als der

---

\*) Schmidt's Jahrb. der gesamt. Medic. 1835, VI 337.

\*\*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 470.

inflammatorische Charakter der Krankheit abnimmt, die saure Beschaffenheit des Speichels vermindert, wenn er ganz aufgehört hat, wieder alkalisch wird. 3) Bei Unterleibsbeschwerden ohne Inflammation wird der Speichel nicht sauer, aber wohl bei Pleuritis, Encephalitis, intermittirenden Fiebern, Rheumatismus acutus, Affectionen des Uterus, bei Frauen mit unregelmässiger Menstruation, und derselben. In Betreff dieser letzteren Fälle ist Donné, daß die saure Beschaffenheit des Speichels von einer, die symptomatische Krankheit begleitenden inflammatorischen Disposition in den Verdauungswerkzeugen herrühre, und ersucht seine Brüder, diese Indicationen zu verfolgen, um auf einen höheren Grad von Zuverlässigkeit zu gelangen, als aus seiner einzelnen Erfahrung erhalten werden könnte.

Buchner \*) hat die Flüssigkeit untersucht, welche aus der Schleimhaut der Nase während des Schnupfens secernirt wird, und hat gefunden, daß der Nasenschleim enthält, sondern eine seröse, eiweißhaltige Flüssigkeit mit bedeutendem Salzgehalt und nur Spuren von Schleimflocken ist, und der dickere Schleim, welcher gegen das Ende des Schnupfens abgesondert wird, zwar noch etwas von der serösen Flüssigkeit enthält, daß er aber hauptsächlich nach Schleim ist, welcher 6 bis 10 Theile von seinem Gewicht beträgt, und ein Fett von eigenthümlicher Beschaffenheit enthält, welches sich leicht verflüchtigt, und mit Hinterlassung einer geringen Spur einer alkalischen Basis brennt. Dieses wurde aus dem trocknen Schleim mit Aether ausgezogen, der es dann beim Verdun-

Secretion in  
der Nase  
während des  
Schnupfens.

\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 181.

sten zurückliefs, von der Farbe und Consistenz des Ohrenschmalzes, und also die Ursache der gelben Farbe des Schleims. Dieses Fett fand er auch in dem Auswurf eines Schwindsüchtigen.

**Nasenconcre-  
ment.**

Herberger \*) hat Concretionen aus der Nase eines Mannes untersucht, der, in Folge vorhergegangener syphilitischer Affectionen, eine inwendig trockne Nase hatte, und bei dem sich von Zeit zu Zeit diese Concretionen bildeten. Sie bestanden nur aus eingetrocknetem Nasenschleim, enthielten aber dabei 14,6 Procent phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

**Lungenstein.**

L. Gmelin \*\*) hat einen ausgehusteten Lungenstein untersucht, und ihn aus 68,4 phosphorsaurer Kalkerde, 10,5 kohlensaurer Kalkerde mit Spuren von Talkerde, und 21,1 thierischer Substanz zusammengesetzt gefunden.

**Grauer Star  
eines Bären.**

Wurzer \*\*\*) hat eine trübe Linse von einem Bären untersucht, und sie zusammengesetzt gefunden aus:

Phosphorsaurer Kalkerde . . . . .	68,9
Kohlensaurer Kalkerde . . . . .	12,6
Kohlensaurer Talkerde . . . . .	3,6
Eisenoxyd und Manganoxyd . . . . .	0,4
Schleim . . . . .	7,5
Phosphorsaurer Kalkerde mit thierischer Substanz	2,1
Kochsalz mit thierischer Substanz . . . . .	3,2
Festem Fett . . . . .	1,1
	<hr/> 99,4

**Creatin.**

Bei einer Analyse der Bouillon hat Chevreul †)

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 273.

\*\*) Annal. der Pharm. XIII. 95.

\*\*\*) A. a. O. pag. 93.

†) Journ. de Pharm. XXI. 234.

die im Jahresbericht 1834, p. 382., angeführte Substanz aus Fleisch, welche er Creatin nennt, näher beschrieben. Sie kann auch aus trockner Bouillon erhalten werden, wenn man sie mit kochendem Alkohol auszieht, woraus sie dann beim Abdunsten allmählig in wasserklaren, rechtwinkligen Prismen auskrystallisirt. Sie hat weder Geruch noch Geschmack. Ihr spec. Gew. = 1,35 und 1,84. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Bei  $+18^{\circ}$  lösen 1000 Theile Wasser 12,04 Theile davon auf. Diese Lösung wird durch Chlorbarium, oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Bleiessig und concentrirtes Platinchlorid nicht verändert. 1000 Theile Alkohol lösen bei  $+15^{\circ}$  kaum  $\frac{1}{2}$  Theil auf. Concentrirte Säuren lösen sie auf. Salpetersäure wird davon zersetzt, und sie hinterläßt einen beinahe nicht gefärbten Rückstand, der sich in Wasser löst, das Platinchlorid fällt und in Körnern krystallisirt. Bei  $+100^{\circ}$  verliert sie Krystallwasser, bei noch höherer Temperatur schmilzt sie, ohne sich dabei zu färben. Darüber wird sie zersetzt und entwickelt Ammoniak, einen Geruch nach Blausäure und phosphoriger Säure, und hierauf ein gelbes Gas, welches sich wieder verdichtet, theils zu Tropfen, theils zu Krystallen. Die zurückbleibende Kohle läßt eine unbedeutende Menge Asche zurück. Chevreul, der sie mit dem Asparagin verglich, welchem sie zwar ähnlich ist, von welchem sie aber in Betreff ihrer Krystallform und ihres Verhaltens zu Reagentien abweicht, fand, daß sie mit Baryterde Ammoniak und eine Säure gibt, die nicht Asparaginsäure ist, und hält es für möglich, daß sie ein Ammoniaksalz von einer Säure mit zusammengesetztem Radical sei.



**Harn, diabetischer.**

Hünefeld \*) hat ein Reagens für die diabetische Beschaffenheit des Harns angegeben, nämlich Chromsäure, wovon ungefähr 6 Tropfen (die Stärke der Lösung ist nicht angegeben) in 4 Unzen Harn getropft und damit in's Fenster gestellt werden. Die Flüssigkeit färbt sich nach einer Weile anfänglich braun; und am Ende schmutzig braun; was sehr rasch vor sich geht, wenn das Gemisch gelinde erwärmt wird. Diese Veränderungen entstehen nicht in gesundem Harn, auch nicht, wenn Traubenzucker, Manna, Honig, Milchzucker und dergleichen darin aufgelöst werden.

**Harnbenzoësäure in diabetischem Harn.**

Lehmann \*\*) hat bei Untersuchung eines diabetischen Harns eine freie Säure darin gefunden, die alle Eigenschaften der Harnbenzoësäure hatte. Sie wurde erhalten, als der verdunstete Harn mehrere Male mit Aether behandelt wurde, der sie dann nach dem Abdestilliren und freiwilligen Verdunsten als ein Gewebe von gelblichen Krystallen zurückliefs.

**Harnsteine von Menschen, welche kohlensaure Talkerde enthalten.**

Bley \*\*\*) hat zwei Harnsteine eines Mannes untersucht, welcher lange daran gelitten hatte. Der eine bestand aus 57,00 kohlensaurer Talkerde, 36,75 phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde und 6,25 Cystin. Der andere bestand aus 75,0 phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, 6,5 kohlensaurer Talkerde und 18,5 Harnsäure.

Loir †) hat einen Harnstein beschrieben, der 5 Unzen wog, und der im Innern einen Kern von Harnsäure hatte, dessen darüber abgelagerte Haupt-

\*) Journ. für pract. Chemie, VII. 42.

\*\*) A. a. O. VI. 113.

\*\*\*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 165.

†) Annal. der Pharm. XIII. 217.

masse aber aus unregelmässig abwechselnden Lagen von oxalsaurer und phosphorsaurer Kalkerde, harnsaurem Ammoniak, kohlensaurer Kalkerde und phosphorsaurer Ammoniak-Kalkerde bestand.

J o f s \*) hat einen Nierenstein untersucht, bestehend aus 70,0 Harnsäure, 10,5 saurer harnsaurer Kalkerde, 6,0 Blasenschleim, 13,0 Wasser und 0,5 einer sauren, in Aether löslichen, unbestimmten Substanz. Dieser Stein besafs einen Geruch, wie alter Käse, welchen er von einem Gehalt von caproinsaurer Kalkerde ableitet.

G l a u b e \*\*) hat Gallensteine beschrieben, welche sich in der Gallenblase eines Ertrunkenen fanden. Sie waren gegen einander etwa wie ein Maiskorn abgeplattet, und gegen das Tageslicht halbdurchscheinend wie Eis. Sie bestanden aus 56 Gallenfett, 15 Gallenfarbstoff, 9 Eiweifs, 8 getrockneter Galle und 12 Gallenblasenschleim. Der Gallenfarbstoff scheint den Kern derselben gebildet zu haben, und seine Menge nahm nach den äufseren Lagen zu ab.

B r a n d e s \*\*\*) hat zwei andere analysirt, welche bestanden aus:

Gallenfett . . . . .	81,250	69,754
Gallenharz . . . . .	3,125	5,660
Gallenfarbstoff . . . . .	9,375	11,378
Extractähnliche Theile, Schleim und Salze . . . . .	6,250	13,202

A u b é †) hat bei einer Lucanus-Art in den Gallensteinen bei Insecten.

\*) Journ. für pract. Chemie, IV. 375.

\*\*) Archiv der Pharm. I. 249.

\*\*\*) A. a. O. pag. 253.

†) L'Institut, No. 135. p. 394.

Gallengängen ein Paar Millimeter dicke Steine gefunden. Diese Steine bestanden hauptsächlich aus Harnsäure. Audouin sucht daraus den Schluss zu ziehen, daß diese Gallengänge, welche sich weit hinunter in dem Darmkanal öffnen, auch zur Abführung des Harns der Insecten bestimmt seien.

**Frauenmilch.** Herberger \*) hat eine Frauenmilch untersucht und sie zusammengesetzt gefunden aus: 2,330 Butterfett, 1,835 Käsestoff, 2,683 Milchzucker, 0,082 Salzen von Milchsäure und Phosphorsäure, 3,358 Kochsalz u. s. w., 0,167 einer thierischen Substanz, die Gold reducirt und sich in Terpentinöl auflöste, und 89,542 Wasser und Verlust.

**Castoreum.** Brandes \*\*) hat eine Analyse vom Castoreum moscoviticum gemacht, um dieses mit dem Castoreum canadense, welches er bereits früher analysirt hat, zu vergleichen. Die Vergleichung verhält sich folgendermaßen:

	Cast. canad.	Cast. mosc.
Flüchtiges Oel . . . . .	1,00	2,00
Castoreumharz . . . . .	13,85	58,60
Cholesterin . . . . .	—	1,20
Castorin . . . . .	0,33	2,50
Eiweiß . . . . .	0,05	1,60
Leimähnliche Substanz . . . . .	2,30	2,00
In Alkohol und Wasser lösliches Ex- tract . . . . .	0,20	2,40
Kohlensaures Ammoniak . . . . .	0,82	0,80
Phosphorsaure Kalkerde . . . . .	1,40	1,40
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	33,60	2,60
Schwefelsaures Kali, Kalkerde und Talkerde . . . . .	0,20	—

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 279.

\*\*) Archiv der Pharm. I. 182.

	Cast. canad.	Cast. mosc.
Mit Kali ausgezogene leimähnliche Sub- stanz . . . . .	2,30	8,40
Mit Kali ausgezogene leimähnliche, in Alkohol lösliche Substanz . . .	—	1,60
Membranen, Haut u. s. w. . . . .	20,00	3,30
Wasser und Verlust . . . . .	22,83	11,70

Aus dieser Vergleichung erkennt man, daß das Castoreum moscoviticum ungefähr doppelt so gut ist, wie das von Canada, welches 31 Proc. kohlensaurer Kalkerde und 16,7 Proc. Membranen und Haut mehr enthält, als das erstere.

Dumas \*) und Peligot haben gefunden, daß, Sperma Ceti. wenn Ethal mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wird, es sich verändert, indem die Säure Wasser und einen ölähnlichen, farblosen Körper aufnimmt, der bei  $+260^{\circ}$  überdestillirt. Nach ihren Angaben besteht er aus  $C^{32}H^{64}$ , d. h. er ist eine polymerische Modification von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases. Diesen Körper nennen sie Cetèn. Behandelt man das Ethal mit Schwefelsäure, so erhält man Cetènschwefelsäure, welche aus  $C^{32}H^{64} + H\ddot{S}$  besteht, und die sich mit Basen verbindet, die dann aus dem letzten Gliede das Wasser austreiben.

Aus diesen Thatsachen berechnen sie nun folgende Resultate: Das Wallrath ist dem Aether analog, und besteht aus 1 Atom Oelsäure, 1 Atom Margarinsäure, 3 Atomen Cetèn und 3 Atomen Wasser. (Nach der gewöhnlichen Aethertheorie  $= C^2H^6 + O$ , besteht dieser neue Aether aus  $C^{32}H^{66} + O$  und ist in dem Wallrath mit fetten Säuren verbunden; von der Analogie weicht er aber dadurch be-

\*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 515.

deutend ab, dass in ihm 1 Atom Säure mit  $1\frac{1}{2}$  Atom Aether verbunden ist.) Das Ethal ist die dem Alkohol entsprechende Verbindung von  $C^{32}H^{64} + 2H$  ( $=C^{32}H^{66} + 2O$ ), und kann also Ceténalkohol genannt werden. Destillirt man Ethal mit Chlorphosphor, so geht ein dünner, öartiger Körper über, welcher bei  $+320^{\circ}$  kocht, und mit einer an den Kanten grünen Flamme brennt. Er besteht aus  $C^{32}H^{64} + ClH$  ( $=C^{32}H^{66} + Cl$ ), und ist also die Chlorverbindung dieser Aetherart.

#### Cantharidin.

Thierry \*) hat Folgendes über das Cantharidin angegeben: Es wird am besten erhalten, wenn man die Spanischen Fliegen in einem Verdrängungs-Apparat mit Aether, einem Gemische von Alkohol und Aether, oder auch mit Alkohol von 0,84 auszieht. Nachdem man das Meiste von der Flüssigkeit abdestillirt hat, findet man in der Retorte zwei Lagen. Die unterste ist eine braune Flüssigkeit, und darauf schwimmt ein grünes Oel, welches nach völliger Abkühlung der Masse sich ganz mit Krystallen von Cantharidin angefüllt hat. Man trennt dann das Cantharidin durch ein Filter, presst es zwischen Löschpapier, und reinigt es durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren, besonders wenn es noch einmal aufgelöst und die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt wird. Das Cantharidin besitzt keine Farbe und keinen Geruch, schmilzt bei  $+210^{\circ}$ , kann in Nadeln sublimirt werden, krystallisirt auf nassem Wege aber in Blättern. Es löst sich in Schwefelsäure auf, Wasser fällt es aber wieder aus, wobei es oft in Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist der Fall mit Salpetersäure und Salzsäure, welche, wenn sie in der Wärme

---

\*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 187.

mit Cantharidin gesättigt sind, es beim Erkalten in Nadeln absetzen. Von kaustischem Kali wird es aufgelöst, und durch Essigsäure in Krystallnadeln gefällt. Ammoniak löst es nicht auf. Fette und flüchtige Oele lösen es auf. Aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung krystallisirt es beim Erkalten. Ein Gran Cantharidin auf 1 Unze Fett ist ein ganz wirksames blasenziehendes Mittel. Zusatz von Alkohol unterstützt die Vermischung.

Hornung \*) und Bley haben die *Blaps obtusa*, ein Insect, analysirt, und darin gefunden: Eiweiß; Fleischextract mit Chlorcalcium, Kochsalz und phosphorsaurer Talkerde; ein gelbes, ein rothes und ein braunes Harz; fettes Oel; flüchtiges Oel; Faserstoff und Farbstoff; einen rothen Farbstoff; Wachs; Ameisensäure; Harnsäure; Chitin und Wasser. Analyse der *Blaps obtusa*.

Bley \*\*) hat die *Taenia cucurbitina* untersucht, und gefunden, daß sie der Hauptsache nach aus einer in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren unlöslichen Masse besteht, die sich aber in kaustischem Kali auflöst. Neben dieser enthält sie ein wenig Harz und fettes Oel, so wie Eiweiß und Fleischextract. Analyse der *Taenia cucurbitina*.

Ragazini \*\*\*) hat in *Spongia usta* eine Spur Kupfer und Brom gefunden. Das letztere hatte schon Winckler vor ihm darin gefunden. In Folge dieser Angabe hat Herberger †) die *Spongia usta* analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: 0,7376 Chlorcalcium, 0,7020 Bromkalium, 1,160 Jodkalium, 6,640 Gyps, 26,664 kohlensaurer Kalkerde, 3,800 Brom und Kupfer in *Spongia usta*.

\*) Journ. für pract. Chemie, VI. 257.

\*\*) A. a. O. pag. 271.

\*\*\*) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 19. p. 289.

†) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 309.

phosphorsaurer Kalkerde, 3,868 kohlenaurer Talkerde, 8,5772 Eisenoxydul, Spuren von Kupferoxydul, 9,492 Kieselerde, 38,2428 Kohle (0,0164 Verlust).

Aufbewahrung von  
Thierstoffen.

Gannal \*) gibt zur Aufbewahrung von Thierstoffen eine Lösung an, die aus 2 Theilen Alaun, 2 Theilen Kochsalz und 1 Theil Salpeter in so viel Wasser gemacht ist, daß ihr spec. Gew. ist = 1,11. In dieser Flüssigkeit kann man in den wärmsten Jahreszeiten ganze Leichen zu Dissectionen aufbewahren. Aber vor allen kräftig wirkt eine Lösung von essigsaurer Thonerde von 1,064 spec. Gew. in die Adern injicirt; sie scheint die Fäulniß gänzlich abzuhalten.

---

\*) L'Institut, No. 115: und No. 138.

## *G e o l o g i e.*

Sefström \*) hat das geologische Phänomen, Åsar und Gerölle. welches mit der Bildung unserer Åsar und der darin vorhandenen Gerölle zusammenhängt, näher studirt. — Die lang gedehnten Höhenzüge, welche wir Åsar nennen, und die aus Anhäufungen abgerundeter Steine von verschiedener Gröfse gebildet sind, scheinen Schweden und Finnland eigenthümlich zu sein, wenigstens findet man ihrer von Geologen anderer Länder nicht erwähnt. Ein solcher Ås erstreckt sich neben dem Nordthor bis in Stockholm, wo die Sternwarte auf demselben steht, und ehemals reichte er, unter dem Namen Brunkeberg, bis zum Mälar-See herab, ist aber in letzter Zeit abgegraben und fortgefahren. Sie werden an mehreren Stellen von Schweden angetroffen, und oft sieht man sie, mit kurzer Unterbrechung, dicht und in derselben Richtung, von Nord nach Süd, mehrere Meilen weit auf einander folgen; ein Umstand, welcher veranlafste, diese einzelnen Åsar als Fortsetzungen eines und desselben zu betrachten.

Sefström hat bemerkt, dafs man fast überall, wo man die Oberfläche vom Urgebirge gereinigt, und die Sand und Erddecke gut mit Wasser fortgespült hat, nicht nur Spuren von Abnutzung findet, sondern auch eine Unzahl tiefer Furchen oder ge-

---

\*) Eine der Kongl. Vet. Acad. eingereichte Abhandlung, welche in ihren Handl. für's Jahr 1836 abgedruckt werden wird.



rader Riefen, welche alle einander parallel laufen, und zwar in der Richtung von Nord nach Süd. Diese Erscheinung, welche bisher von den Geologen wenig beachtet worden ist, hat Sefström zuerst in der Nähe von Fahlun verfolgt, später auch in mehreren Gegenden des schwedischen und gothischen Reichs. Dabei hat er mit guten Instrumenten und mit der äußersten Aufmerksamkeit auf alle hierher gehörigen Umstände die Richtung dieser Furchen auf verschiedenen Theilen eines und desselben Berges, und auf verschiedenen Bergen in derselben Landschaft, bestimmt. Dadurch hat er ausgemittelt, daß die Furchen, wo sie sich finden, unter sich parallel sind, ganz wie wenn sie durch Hinscharren von Steinen quer auf der Oberfläche der Berge entstanden wären. Die Richtung derselben geht im Allgemeinen von Nord nach Süd, aber nicht allemal in verschiedenen Landschaften, sondern weicht auch auf demselben Berge um eine größere oder geringere Zahl von Graden davon ab, zuweilen nach Ost, zuweilen nach West.

Wenn man die Resultate der ausgedehnten Untersuchungen mit einem allgemeinen Blick umfaßt, so scheinen sie zu folgendem Schluß zu führen. Eine allgemeine Fluth, welche in ihrer Masse eine unzählbare Menge von größeren und kleineren Steinen, von Grand und Sand mit sich führte, muß in der Richtung von Nordost nach Südwest über Skandinavien hinweggegangen sein. Sie hat sich mit großer Schnelligkeit fortgewälzt, und auf ihrer Fahrt die Nordseiten aller festen Gegenstände abgeschliffen und abgerundet, so daß daselbst keine scharfen Kanten und Ecken übrig blieben; sie hat durch Hinwegschieben von Steinen über die Rücken und auf den Ost- und West-Abhängen der Berge die

daselbst befindlichen Furchen gebildet. Durch ihre hastige Fahrt hat sie diese Steine in Art von Bogen hinter die Südseiten geworfen, welche sie daher nicht so abnutzen und furchen konnte, vielmehr haben diese ihre scharfen Kanten und Ecken behalten, und man kann auf ihnen keine Furchen entdecken, wenn anders diese Abhänge nicht sehr flach geneigt waren. Man kann hinter solchem Südabhänge die Stelle sehen, wo die Geschiebe von dem oberen Theile herabgeworfen wurden, erkennbar an der tieferen Abnutzung daselbst. Die Abweichung in der Richtung der Furchen an der Seite der Berge ist allezeit so beschaffen, wie sie sein muß, wenn die Richtung der Fluth, durch den Widerstand des Berges, an der Ostseite nach der Linken, und an der Westseite nach der Rechten abgelenkt worden wäre. Bei Vergleichung der Furchenrichtungen in verschiedenen Gegenden findet man ebenso, daß die Höhenzüge, je größer, höher und breiter sie sind, um ihre Abhänge, die Fluth in ähnlicher Weise abgelenkt haben; allein obenauf hat die Fluth immer ihre ursprüngliche Richtung behalten. Diese Fluth hat immer eine Menge loser Felsen von älteren und jüngeren Formationen ganz zertrümmert und weit fortgeführt. Wir wissen z. B. daß von der Uebergangs-Formation in Westgothland große Strecken weggerissen worden sind, von welchen an den aus dieser Formation aufgestiegenen Trappmassen, die der Gewalt der Fluth widerstanden, noch deutliche Ueberreste angetroffen werden. Auch auf diesen hat Sefström die Furchen der darauf hinweggescharrten Steine wahrgenommen.

So weit man aus den bisher angestellten Beobachtungen schließen kann, hat die von der Fluth fortgeschwemmte Steinmasse wenigstens eine Höhe

von 1500 Fufs gehabt, denn auf Bergen höher als 1500 Fufs finden sich keine Furchen mehr. Die Zeit dieser Fluth scheint, nach geologischer Zeitrechnung, offenbar entweder mit der des Diluviums zusammenzufallen, oder möglicherweise etwas jünger als diese zu sein. Aber sie ist älter, als die Verbreitung der Geschiebe, d. h. der losen Felsblöcke, welche in so grosser Menge auf der Erdoberfläche verbreitet liegen; denn diese Blöcke, wenn sie bei Åsarn vorkommen, liegen immer auf denselben, häufigst nahe am Kamm derselben.

Die Åsar bildeten sich immer, wie es scheint, an der Leeseite, d. h. an der Südseite hoher Gegenstände, welche die Kraft des Stromes so brachen, daß das Geröll sich hinter ihnen ablagern konnte. Durch welche Kraft der Strom in Bewegung gesetzt ward, ist zu vermuthen unmöglich. Die Richtung zeigt, daß es nicht die Rotation der Erde war gegen eine flüssige Masse, welche die Rotationsgeschwindigkeit noch nicht angenommen hatte.

Sefström glaubt, daß die Riesenentöpfe (Jättegryttor, kesselförmige, glattwändige Vertiefungen in festem Gestein) eine Folge der Wirksamkeit dieses Stromes sind, und er schliesst aus der Zeit, die zu deren Bildung nöthig war, daß dieser Strom eine sehr lange Dauer hatte, ehe das Gleichgewicht auf dem Erdball zu Stande kam. Es ist noch nicht bekannt, ob Etwas unseren Åsarn und den Furchen auf unseren Bergen Entsprechendes in andern Ländern gefunden werde; allein wahrscheinlich hat ein so gewaltsamer Vorgang sich nicht auf einem nur geringen Theil der Erdoberfläche eingeschränkt. Wir können mit Zuversicht hoffen, daß Herr Sefström, welcher bald eine Reise in mehreren Theilen des europäischen Continents zu unter-

ht nicht vergiftet, auch  
zu richten, was mit  
ig in Zusammenhang

e Gebirgsarten, wel- Grün-  
und Grünstein-Por- und  
von einander zu un- Grün-  
t sie in fünf Arten: Porph  
thenfels, Gabbro und

örniges Gemenge von  
Albit darin läßt sich  
gen spalten, die sich  
efähr 93° schneiden.  
us mehreren Indivi-  
zusammengelegt ha-  
s eine umgekehrt ist.  
ariiren in ungleichen  
kommenheit; sie sind  
e des Feldspaths, und  
er Albit ist weiß und  
sweilen an den Kan-  
t er von eingemeng-  
was besonders dann  
hen Spaltungsflächen

Die Hornblende ist  
, und läßt sich nach  
Vinkel von 124° bil-  
nge der Bestandtheile  
ehr bedeutend. Diese  
Zunmengungen: Quarz,  
eteisen. Diese Ge-  
sehr viel verarbeitet

zu Vasen und anderen Bildhauerarbeiten. Zu dieser Gebirgsart gehört der sogenannte Porphyre-Napoleon (Kugel-Diorit) von Corsica.

2. Der Diorit-Porphyr besteht aus einer noch nicht so genau untersuchten Hauptmasse, deren Farbe theils grünlich oder schwärzlichgrau, theils grün oder grauweiß ist, aber immer trübe, und dabei von unebenem, feinsplittrigem, mattem Bruch; sie läßt sich kaum mit einem Messer ritzen. Vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einem schwarzgrünen Glase, durch die in dieser Masse eingesprengten Krystalle von Albit und Hornblende. Der Albit befindet sich darin in glänzenden, leicht spaltbaren, hemitropischen Krystallen. Bisweilen ist dieser Albit grünlich und dann schwer zu spalten. Bisweilen ist er von der Grundmasse so durchdrungen, daß er nicht eher zum Vorschein kommt, als bis man ihn schleift. Die Hornblende ist grauschwarz, und hat sehr vollkommene und glänzende Durchgangsflächen. Die Krystalle sind oft lange Prismen und bedeutend dick; sie sitzen mehr oder weniger fest in der Grundmasse, und trennen sich im Uebrigen so scharf, daß man auf der Bruchfläche des Steins geradlinige Umrisse findet. Er enthält dieselben zufälligen Einmischungen, wie der vorhergehende Diorit. Zu dieser Klasse gehört der von den Alten oft verarbeitete Granito amandolo.

3. Der Hypersthenfels ist ein körniges Gemenge von Labrador und Hypersthen. Auch der Labrador läßt sich in zwei Richtungen spalten, die sich unter einem Winkel von  $93^{\circ}$  schneiden. In den grobkörnigen Arten ist der Labrador grauweiß, stark durchscheinend, und hat oft das gewöhnliche Farbenspiel. In den feinkörnigen Arten ist er schneeweiß, und ohne Farbenspiel, und im Ansehn schwer

vom Albit zu unterscheiden. Der Hypersthen hat zwei Durchgänge, die sich unter einem Winkel von  $88^\circ$  schneiden, und einen dritten, der gegen diese einen Winkel von  $134^\circ$  bildet, indem er eine Abstumpungsfläche des spitzeren Winkels des Prisma's vorstellt, und dieser ist der vollkommenste und glänzendste. Hierdurch unterscheidet er sich sehr wohl vom Augit. Seine Farbe ist schwarzbraun, schwarzgrün bis in's Grünschwarze. Bei einigen ist der vollkommenere Durchgang beinahe kupferroth. Sein Glanz Perlmutterglanz bis Fettglanz. Der Hypersthen ist schwer schmelzbar. Der körnige Hypersthen wird oft, statt mit Labrador, mit einer grünschwärzen Hornblende umgeben, die man bisweilen kleine Risse ausfüllen sieht. Aber diese Hornblende scheint eine Epygenie zu sein, und außer dieser Zusammenwachsung mit Hypersthen kommt die Hornblende niemals frei im Hypersthenfels vor. Zufällige Einmengungen sind: Olivin, Glimmer, Apatit, Titaneisen und seltener Schwefelkies. Zu dieser Gebirgsart gehört das Gestein, welches unter dem Namen Granitell zu Elfdalen zu Vasen verarbeitet wird.

Diese drei Gebirgsarten geben beim Schmelzen im Kohlentiegel im Porzellanofen Eisenreguli, durchsetzt mit Titankrystallen. Von bloßem Titaneisen erhält man bei gleicher Behandlung diese Krystalle nicht.

4. Der Gabbro ist ein körniges Gemenge von Labrador und Diallag. Er ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Der Labrador ist von derselben Beschaffenheit wie im vorhergehenden, nur ist er nicht immer so deutlich spaltbar. Den Diallag selbst kann man als einen Augit ansehen, von dessen Durchgängen die nach den Flächen des ge-

schobenen vierseitigen Prisma's von  $88^\circ$  nicht mehr bemerkbar, und nur die nach den Abstumpfungsf lächen der scharfen und stumpfen Seitenkanten dieses Prisma's geblieben sind. Oft zeigen die Diallagkörner rechtwinklige Conturen, und bilden symmetrische Sechsecke, mit denselben Winkeln, die den vollkommensten Durchgängen des Hypersthens angehören. — Seine Farbe ist trübe grün, in's Graue, Braune oder Schwarze. Oft ist er grünlichweiß, oder graulichweiß. Der vollkommene Durchgang hat metallischen Perlmutterglanz, die übrigen Durchgänge haben nur Fettglanz. Er schmilzt nur an den Rändern äußerst dünner Splitter \*). Zufällige Einmengungen sind: Glimmer, Schwefelkies und Titan-eisen, oft auch Serpentin, der dann in Menge darin vorkommt. Da der Querbruch des Diallags dem Serpentin ähnlich ist, so können diese beiden leicht mit einander verwechselt werden.

5, Der Augit-Porphyr besteht aus einer Grundmasse, worin Krystalle von Labrador \*\*) und Augit liegen. Die Grundmasse hat eine trübe grüne oder graue Farbe, die bisweilen dunkel und basalt-ähnlich, zuweilen auch ziemlich hell ist. Seine Härte ist so groß, daß er kaum mit dem Messer geschabt werden kann. Er ist so schwer schmelzbar, daß er nur an den Kanten zu einem schwarzgrünen

---

\*) Bei dieser Gelegenheit bemerkt Rose, daß die von mir in der Abhandlung über das Löthrohr geführten Angaben über das Verhalten des Diallags und Hypersthens vor dem Löthrohre nicht mit denen übereinstimmen, welche er gefunden habe, und glaubt daher, daß die von mir angewandten Mineralien nicht Diallag oder Hypersthen gewesen wären. Indessen hatte ich sie als Proben von Haüy erhalten.

\*\*) Im Original steht: Hornblende, was jedoch ein Druckfehler zu sein scheint.

Glase abgerundet wird. In Salzsäure löst er sich unvollständig, wenn er als feines Pulver damit behandelt wird. Die Lösung enthält Thonerde, wenig Eisenoxyd und viel Kalkerde. Die Labradorkrystalle sind dem Feldspath ähnlich, und bilden beinahe symmetrische sechsseitige Prismen, welche oft sehr breit und platt sind, und dann im Querbruch nur aus dünnen Streifen zu bestehen scheinen. Sie sind hemitropisch, wenig durchscheinend, schneeweiss, grau oder grauweiss. Die Augitkrystalle haben die gewöhnliche Form des eingewachsenen Augits. Sie bilden geschobene, vierseitige, verticale Prismen von  $88^\circ$ , mit abgestumpften spitzigen und stumpfen Seitenkanten, und endigen sich in ein geschobenes vierseitiges Prisma von  $120^\circ$ . Sie sind sehr schwer schmelzbar, und runden sich nur an dünnen Splintern ab. Bisweilen haben diese Augitkrystalle alle die Durchgänge der Hornblende; und diese nennt Rose Uralit. Bisweilen hat der Kern die Durchgänge des Augits, und das Aeussere die Durchgänge der Hornblende. Von zufälligen Einmengungen ist Schwefelkies fast die einzige, welche vorkömmt, und dann immer darin fein eingesprengt. In Blasenräumen sind nur Quarz, Kalkspath, Zeolithe und Epidot enthalten. — Zu dieser Klasse gehört der Nadelporphyr aus dem südlichen Norwegen.

F o u r n e t \*) hat auf eine längst bekannte Erscheinung aufmerksam gemacht, dass nämlich da, wo verschiedenartige Gebirgsarten mit einander in Berührung kommen, wie z. B. in metallführenden Gängen, oft Bestandtheile der einen Gebirgsart in die andere eindringen. So findet man z. B.

Einwirkung der Gebirgsarten auf einander, in ihren Berührungsflächen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 291.



bei Gängen, welche Kupfererz, Schwefelkies und Bleiglanz führen, diese nicht selten auch an den Seiten des Ganges ein Stück weit in die sonst taube Hauptgebirgsart eingedrungen. Diese Umstände sucht er auf eine zweifache Weise zu erklären: Entweder dringen durch eine Art von Cementation, Bestandtheile der einen, in flüssigem Zustande befindlichen Gebirgsart in die andere feste, in derselben Art, wie die Kohle in das Stabeisen bei der Stahlbereitung eindringt, oder die flüssige Gebirgsart erweicht und zersprengt die feste, in deren aufgeweichte Theile und Sprünge sich die flüssige einfiltrirt. Als ein weiteres Beispiel dieser Cementation führt er an, daß *Magnesia alba* bis in ihre innerste Masse eisenhaltig wird, wenn man sie in einem etwas eisenhaltigen Thontiegel glüht, indem das Eisenoxyd aus dem Tiegel weggeht, und allmählig die ganze Tiegelmasse durchdringt. Auf diese Weise erklärt er, wie die kohlensaure Talkerde den Kalkspath in Dolomit verwandelt, und daß verschiedene, gewöhnlich aus kohlensaurer Talkerde bestehende Petrefacten aus Kiesel-erde bestehend gefunden werden. Es werden mehrere Beispiele von diesen deutlichen Einwirkungen zwischen ungleichen Gebirgsarten in ihren Berührungsflächen angeführt, die sehr interessant sind; aber ich muß sie übergehen, da hier nur die Absicht sein kann, das Prinzip anzuführen.

Kohlensaure  
Talkerde in  
vulkanischen  
Gebirgsarten.

Daubeny \*) hat bei Untersuchung der kürzlich durchbrochenen Lagen von vulkanischen Gebirgsarten bei Torre del Annunciata kohlensaure Talkerde in Blasenräumen gefunden, und hat daraus einen Schluß zu Gunsten der Meinung von

---

\*) Ed. N. Phil. Journ. XIX. 221.

v. Buch ziehen wollen, daß nämlich kohlensaure Talkerde sublimirt werden könne, und daß viele Dolomite dadurch aus Kalkstein hervorgebracht wären, daß dieser von den Dämpfen der kohlensauren Talkerde durchdrungen worden sei. Man könnte dann auch fragen, ob die Zeolithe in den Drusenhöhlen der vulkanischen Gebirgsarten durch Sublimation dahin gekommen wären.

Boussingault \*) hat, in einer Abhandlung über die Erdbeben in den Anden, es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß die Ursache dieser Erdbeben, welche oft die größten Zerstörungen bewirken und ganze Städte zertrümmern, darin bestehe, daß, nachdem diese Gebirgsmasse durch eine von unten kommende Kraft in früheren Zeiten gesprengt und erhoben worden sei, sie nun wieder zurückfalle, theils in langsamen, theils in raschen, momentanen Senkungen. Boussingault hat die Höhe des Vulkans Puracé in der Nachbarschaft von Popayan gemessen, und ihn niedriger gefunden, als Caldas ihn vor 30 Jahren fand. Dieser Unterschied könnte wohl von den Unsicherheiten herühren, welche Barometermessungen mit sich führen können. Aber ein anderer Umstand zeigt, daß es sich damit nicht so verhalte; denn das Volk dieser Gegend hat beobachtet, daß die Schneegrenze auf diesem Berge sich allmählig dem Gipfel desselben nähere, während die Mitteltemperatur seit 30 Jahren unverändert geblieben ist.

Erdbeben.  
Ursache derselben.

Keilhau hat in der zu Christiania herauskommenden Zeitschrift für Naturwissenschaften eine Uebersicht aller zu seiner Kenntniß gekommenen Erdstöße in Norwegen und Schweden vom Jahre

Erdstöße in  
Norwegen  
und Schweden.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 81.



Monomens hat Poiss-  
lieses Jahresberichts  
natische Theorie der  
sein angenommen

Er stellt sich näm-  
vielmehr das ganze  
dig fortachreitenden  
ichen Raum vor; in  
eraturen an unglei-  
kommen nun von  
eine höhere Tem-  
wir jetzt durchfah-  
auf der Oberfläche  
h im Innern die hö-  
als beibehält, gleich-  
Aequator in die Po-  
wegs auf der Ober-  
ber die Temperatur  
ten würde; er ver-  
abwechselnd Räume  
mpetatur durchlaufe,  
ungen in der Tem-  
me eine der Ursa-  
ch auf der Erdober-  
wären. — Es bleibt  
zeichneten Geometer  
folgen kann, immer  
Temperatur in dem  
oduct der gegenseiti-  
lichen warmen Kör-  
wäre, die Erde sei  
derer Sonnen ausge-  
nswärtig nur als eine

bloſſe Fiction betrachtet werden kann. — Inzwiſchen nimmt Poisson \*) an, daß die Erde in glühendem Fluſſe geweſen ſei; aber er hält es für wahrſcheinlich, daß der unermefſliche Druck der äußeren Lagen eine im Kern beginnende Erſtarrung bewirkt habe, die ſich dann bis zur Oberfläche erſtreckt habe. — Es iſt gewiß bekannt, daß Druck auf den Aggregatzuſtand von Gasen Einfluß hat, indem ſie dadurch flüſſig gemacht werden können; aber es iſt nicht bekannt, daß der Schmelzpunkt eines Körpers durch vermehrten Druck erhöht werde. Bei allem dieſem findet Poisson, daß, wenn die innere Temperatur der Erde von einer ſolchen anfänglich hohen inneren Temperatur herrühre, ſie jetzt die Temperatur der Erdoberfläche zu Paris um  $\frac{1}{40}$  Centesimalgrad erhöhen würde; um ſie aber auf die Hälfte oder nur bis zu  $\frac{1}{80}$  Grad zu vermindern, würden mehr als 1000 Millionen von Jahrhunderten erforderlich ſein. Es iſt ſehr ſchwer, dieſes mit dem Folgenden in Einklang zu bringen, was ich mit ſeinen eignen Worten anführen will: »Es verdient bemerkt zu werden, daß die Alternativen in den Temperaturen des Raums ſichere auf die Temperatur der Erde einwirkende Ursa- chen ſind, wenigſtens nahe an der Oberfläche, während die urſprüngliche Wärme des Erdballs, wie langſam ſie auch zerſtreut werden mag, doch nichts anders iſt, als ein vorübergehender Umſtand, deſſen Vorhandenſein man in der gegenwärtigen Epoche nicht würde beweisen können, und zu welchem, als Hypothese, man ſeine Zuflucht nicht eher würde nehmen können, als bis permanente und nothwendige

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 95.

**Ursachen zur Erklärung der Erscheinung nicht mehr ausreichen würden.**

Es ist bekannt, daß man den Südpol weit kälter gefunden hat, und die Eismassen daselbst viel weiter erstreckt, als am Nordpole, was zu beweisen scheint, daß diese Halbkugel weniger stark von der Sonne erwärmt werde. Prevost \*) hat diese Verhältnisse näher beleuchtet. Bekanntlich ist die südliche Hemisphäre während ihres Sommers der Sonne näher, als die nördliche während ihres Sommers. Daraus folgt auch, daß die vermehrte Schnelligkeit der Erde in ihrer Bahn, durch die größere Nähe der Sonne, die Sommerzeit der südlichen Hemisphäre abkürzt, was 8 Tage ausmacht, um welche die Sommerzeit der nördlichen verlängert wird. Die darüber angestellten Berechnungen zeigen gleichwohl, daß diese Unterschiede einander genau compensiren, so daß beide Hemisphären von der Sonne gleich erwärmt werden. Aber Prevost hat dabei auf einen bis jetzt noch nicht wahrgenommenen Umstand aufmerksam gemacht, nämlich auf die eigene Wärme-Radiation der Erde, wobei es klar ist, daß die Radiation der südlichen Hemisphäre, während eines um 8 Tage längeren Winters, bewirken muß, daß diese Halbkugel im Winter stärker abgekühlt wird, als die nördliche, weshalb ihre Mittel-Temperatur, wenn sie auch im Sommer gleich erwärmt wird, doch stets niedriger als die der nördlichen Halbkugel ausfallen muß.

Temperatur-  
Verschieden-  
heit der Erde  
auf beiden  
Seiten des  
Aequators.

Webster \*\*) hat einige Untersuchungen über den bekannten Erdpech-See auf Trinidad mitgetheilt. Er ist eine Masse von Erdpech, die beinahe Vermuthung über die Bildung der Steinkohlen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 303.

\*\*) Ed. N. Ph. Journ. XVIII. 331.

**Erdpech-See** eine englische Meile lang, aber ziemlich schmal ist auf Trinidad. Die ganze Gegend scheint auf einem solchen Erdpechlager zu ruhen. Bei näherer Betrachtung dieser Ansammlung und der üppigen Pflanzen, welche theils darauf, theils um ihn herum wachsen, alle von analoger Beschaffenheit, wie die in den Steinkohlenlagern, fand es Webster für ganz wahrscheinlich, daß dies eine anfangende Steinkohlenbildung unserer Zeit sei, und daß die Lager von Steinkohlen, die wir jetzt antreffen, alle in demselben Zustande gewesen wären, ehe sie mit der Länge der Zeit zu dem geworden seien, was sie jetzt sind. Diese Ansicht scheint vieles für sich zu haben. Aber wo ist ursprünglich diese Masse hergekommen? Dergleichen kohlehaltige Massen gehören nicht der eigentlichen unorganischen Masse der Erde an.

**Fossiles Holz** . . . Robert Walker \*) hat ein fossiles Holz aus von ungewöhnlicher Zusammensetzung. einem Sandsteinbruch bei Craigleith beschrieben, welches nach seiner Untersuchung aus: 50,36 kohlen-saurer Kalkerde, 24,65 kohlen-saurem Eisenoxydul, 17,71 kohlen-saurer Talkerde und 6,13 Kohle, Kieselerde und Wasser, = 98,87, bestand. Gewöhnlich ist das fossile Holz aus Kieselerde gebildet.

**Analyse fossiler Knochen und Schuppen.** Connel \*\*) hat verschiedene Ueberreste von Fischen von Burdiehouse analysirt. Einen Strahl von einer Simfena fand er bestehend aus:

Phosphorsaurer Kalkerde mit einem Wenig	
Fluorcalcium . . . . .	53,87
Kohlensaurer Kalkerde . . . . .	33,86

\*) Ed. N. Ph. Journ. XVIII. 363.

\*\*) A. a. O. pag. 387. — XIX. 300.

.....	10,22
beil als Chlorür . .	0,71
.....	0,54
und phosphorsaurer	
.....	
	<hr/> 99,20

uppe, von der er glaubt,  
isosteus angehöre, bestand

mit Chlorcalcium .	50,94
.....	11,91
.....	33,10
.....	3,48
.....	0,47
.....	0,12
Substanz und phos-	
le .....	
	<hr/> 100,02

es Resultat mit Chevreul's  
von jetzt lebenden Lepiso-  
als hätten sie dieselbe Zu-  
die thierische Substanz in  
urch Kieselerde ersetzt wor-

erichte, p. 482., führte ich  
an, daß der von ihm aus-  
gene Schluß, das Niveau  
sei niedriger als das des  
h eine spätere Messung wi-  
urch neue Messungen von  
as \*) ist diese Frage wie-

Niveau des  
Caspischen  
Meeres.

l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pe-



der untersucht worden, und aus ihren mit viel Genauigkeit angestellten Messungen folgt, daß das Niveau des Caspischen Meeres 100,6 Pariser F. niedriger ist, als das des schwarzen Meeres, einem wahrscheinlichen Beobachtungsfehler von Fufs.





# **hres-Bericht**

über

**die Fortschritte**

der

**chen Wissenschaften;**

VON

**acob Berzelius.**

in die schwedische Akademie der Wissenschaften  
den 31. März 1837.

---

**Deutschen herausgegeben**

VON

**E. W ö h l e r.**

---

*lebensehnter Jahrgang.*

---

**Tübingen,**

**Heinrich Laupp.**

**1838.**

1117 1118 1119

22

# I n h a l t.

---

## *Physik und unorganische Chemie.*

	Seite
<b>Schall.</b>	Interferenz desselben 1
	Ursache des Tons fliegender Insekten 3
<b>Licht.</b>	Arbeiten in Betreff seiner Theorie 3
	Die dunklen Linien im Spectrum 5
	Gefärbte Schatten 7
	Ungleiche Permeabilität der sogenannten chemischen Strahlen bei gleich-gefärbten Körpern 8
	Polarisation des Lichts durch Spiegelung 8
	Anwendung des polarisirten Lichts als chemisches Reagens 9
	Lage der optischen Axen der Krystalle des hemiprismatischen Systems 10
	Licht-Erscheinung im Borax 11
	Bild auf der Nervenhaut im Auge 11
	Gestalt der Theile des Auges 11
	Theorie der Eigenschaft der Körper gefärbt zu sein 11
	Strahlen um die Lichtflamme wenn das Auge beinahe geschlossen wird 14
<b>Wärme.</b>	Strahlende Wärme. Polarisation derselben 14
	Thermometer zur Messung kleiner Unterschiede 16
	Pyrometer-Versuche und neues pyrometrisches Princip 17
	Destillation von ungleich flüchtigen Flüssigkeiten 21
<b>Elektricität.</b>	Ursache der Elektricitäts-Erregung 24
	Elektricitäts-Entwicklung 29
	Schönbein's Beweise gegen die Existenz der Contact-Elektricität 33
	Elektrische Tension in der Säule 35
<b>Daniell.</b>	Eigene Construction der elektrischen Säule nach Daniell 35
	Mullins 37
	Cullan 37
	Schwefelsaure Kupferlösung als Flüssigkeit in der Säule 37
	Becquerel's Apparat von Salpetersäure, Kali und Platin, widerlegt 37
	Zerstreuung der EE durch Spitzen 38
	Peltier's Elektrometer 38
	Leitungsvermögen der Flammen den elektrischen Strom 39
	Elektromagnetischer Multiplicator mit Gummilack und mit Caoutchouc überzogen 40
	Reibungs-Elektricität 41

	Magneto - elektrische und elektro - magnetische Erscheinungen	41
	Magneto - elektrische Apparate	44
	Elektrische Funken von Raja Torpedo	44
	Erdmagnetismus	44
	Vermuthung über die Lage des magnetischen Südpols	51
	Verhalten des Compasses auf Fahrzeugen von Eisen	51
<i>Allgemeine physische Verhältnisse.</i>	Haarröhrchenkraft	51
	Flüssigbleiben der Körper unter ihrem Schmelzpunkt	51
	Krystallbildung	51
	Amorphismus und Krystallismus	51
<i>Aërostatik.</i>	Einfluss der Barometerhöhe auf das Niveau des Meers	51
	Ausdehnung der Luft durch Wärme	51
	Ausströmen der Luft durch ungleiche Oeffnungen	51
	Ausfließen von Wasser	51
	Abdunstung	51
	Wasser in glühenden Metallgefäßen	51
<i>Chemie.</i>	Compression von Gasen	51
	Elektrochemische Theorie	51
	Molecular Zustand	51
	Relative Elektronegativität und Elektropositivität der Körper	51
	Atomgewichte	51
<i>Sauerstoff.</i>	Mittel, seine Menge in der Luft zu bestimmen	51
<i>Wasserstoff- gas.</i>	Oxydation desselben mittelst Platin	51
<i>Schwefel.</i>	Säuren desselben	51
	Salpetersäure in Schwefelsäure	51
<i>Phosphor.</i>	Phosphoroxyd	51
	Phosphorverbindung mit Cyan	51
<i>Chlor.</i>	Säuren desselben	51
	Leitungsvermögen des Chlors, Broms und Jods für Elektricitäten	51
<i>Jod.</i>	Reaction dafür	51
	Bereitungsart der Jodsäure	51
	Ueberjodsäure, Bereitungsart u. s. w. derselben	51
	Fluor	51
<i>Kohlenstoff.</i>	Neue Verbindung desselben mit Wasserstoff	51
<i>Metalle.</i>	Verhalten derselben zum Magnetismus	51
	Klassification der Metalle	51
	Neues Metall, Donium	51
<i>Kalium.</i>	Auf Quecksilber	51
	Krystallisirtes Kalihydrat	51
	Krystallisirtes Natrium	51
	Krystallisirte Hydrate von Baryterde und Strontianerde	51
<i>Elektrone- gative Me- talle.</i>	Molybdän in Eisensäuren ,	51
	Wasserhaltige Wolframsäure	51
	Arsenikfreies Antimon	51
<i>Elektroposi- tive Metalle.</i>	Leichte Methode, dasselbe in feiner mechanischer Vertheilung zu erhalten	51
<i>Platin.</i>		51

	Seite
<i>Silber.</i>	Bemerkenswerthe Art, dasselbe von einer grossen Menge Blei zu scheiden 111
	Kohlenstoffsilber 112
<i>Zinn.</i>	Rothe und lilla Farbe seines Oxyds 112
<i>Blei.</i>	Oxydationsgrade desselben 114
	Suboxyd 114
	Bleioxydhydrat 114
	Bleisuperoxydul 115
<i>Nickel.</i>	Nickeloxydul 116
<i>Eisen.</i>	Veränderter elektrochemischer Zustand desselben durch den Einfluss von Salpetersäure 116
	Stahl mit schwefliger Säure 131
	Schwefeleisen im Maximum, künstlich hervorgebracht 132
	Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff in den Hohöfen 132
<i>Cadmium.</i>	Suboxyd von Cadmium 133
<i>Salze.</i>	Decrepitation derselben 134
	Löslichkeit der Salze 135
	Isomorphe Salze und neue saure Salze 136
	Isomorphie des Kali's und Natron's im Alaun 137
	Verbindungen von Chlortüren mit wasserfreier Schwefelsäure 139
	Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze 145
	Eigenschaft der Holz- und Blutlaugenkohle, Metallsalze aus Auflösungen niederzuschlagen 147
	Auflösung der in Wasser unauflöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen 148
	Schwefelbasische Salze von Blei, Kupfer und Zink 149
<i>Salze mit alkalischem Radical.</i>	Arsenigsaures Kali 150
	Wolframsaures Kali 151
	Wolframsaures Natron 152
	Wolframsaures Lithion 153
	Wolframsaures Ammoniak 153
	Oxalsaures Ammoniak und Oxamid 153
	Basische molybdänsaure Baryterde 153
	Leuchten bei der Krystallisation der salpetersauren Strontianerde 154
	Schwefelsaure Talkerde 154
	Kohlensaure Talkerde und Magnesia alba 155
	Chlorkalium - Aluminium 158
	Alaun zusammenkrystallisirt mit schwefelsaurem Eisenoxydul 159
<i>Metallsalze.</i>	Eisenchlorid mit Aether 160
	Cyaneisenammonium mit Bromammonium 160
	Salze von Nickel 160
	Oxalsaures Zinkoxyd 164
	Cyanzink - Kalium 164
	Cyancadmium 164
	Jodblei mit Jodwasserstoff 166



	Kohlensaures Bleioxyd	16
	Weinsaures Bleioxyd zu Pyrophor	16
	Blei mit Schwefelsalzen	16
	Kupfersalze, Reduction derselben durch Phosphor	16
	Essigsaures Kupferoxyd mit grösserem Gehalt an Wasser	16
	Salpetersaures Wismuthoxyd	16
	Mercurius praecipitatus albus	17
	Quecksilberjodür	17
	Quecksilberjodid	17
	Cyanquecksilberkalium	17
	Quecksilbersalze mit organischen Säuren	17
	Cyansilberkalium	17
	Cyanplatin	17
	Zinnchlorür mit Platinchlorür	17
	Jodgold	17
<b>Chemische -</b>	Chlor, Brom und Jod zu scheiden	17
<b>Analysen.</b>	Baryterde und Strontianerde zu scheiden	17
	Scheidung der Kalkerde und Talkerde, so wie der Talkerde und Thonerde	17
	Trennung von Zinkoxyd und Manganoxydul	17
	Schwefelgehalt im Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll	17
	Entdeckung der arsenigen Säure	17
	Einfache Analyse des Kanonenmetalls	17
	Einwirkung der Complementfarben bei Löthrohr-Ver suchen	17
<b>Apparate.</b>	Saugapparat	17
	Kohlensäuregas von schwefligsaurem Gas und Schwefelwasserstoffgas zu scheiden	17
	Stickoxydgas mit Kohlensäuregas	17
	Apparat zur Analyse kohlensaurer Salze	17
	Apparat zur Digestion mit flüchtigen Flüssigkeiten	17
	Vorrichtung zum Bohren von Löchern durch Körko	17

## Mineralogie.

	Krystalllehre	21
	Einfluss der Krystallstruktur auf die elektrische Polarität der Krystalle	21
	Aggregationszustand von Mineralien mit erdigem Bruch	21
<b>Neue Mineralien.</b>	Nussièreit	21
	Riolit	21
	Herrerit	21
	Von Thom. Thomson beschriebene neue Mineralien	21
<b>Früher bekannte Mineralien.</b>	Strahlige Blende	21
	Zinnkies von Cornwall	21
	Plagionit	21
<b>Schwefel-Metalle.</b>	Jamesonit von Estremadura	21

## Seite

	209
	209
	210
	210
	211
	213
	214
	215
	217
	217
	218
	218
	221
	222
er Größe	222
	222
ue	222
	223
	223
	224
	224

*hemie.*

amensetzung	225
g des Stickstoffs	226
lation	227
o specif. Gewicht or-	
forma. 1. Essigsäure	228
	233
	235
	238
	240
	241
	243
	243
	248
	250
	250
	250
	251
	252
	256
	256
	257
	257
	258

<b>Vegetabilische Salzbasen.</b>	Verbindung derselben mit Salzbildern
	Jodstrychnin
	Jodsaures Strychnin
	Jodwasserstoffsäures Strychnin
	Schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin
	Brucin mit Jod und dessen Säuren
	Morphin. Einfluss von Jod und Jodwasserstoffsäure darauf
	Codein mit Jod und dessen Säuren
	Thebain. Zusammensetzung desselben
	Cinchonin und Chinin, Verbindung derselben mit Jod und dessen Säuren
	Nicotin
	Coniin
	Oxyacanthin
	Stärke
<b>Indifferente Pflanzenstoffe.</b>	Mannazucker in Stärkezucker
	Schwammzucker identisch mit Mannazucker
	Pflanzenleim
<b>Fette Oele.</b>	Stickstoff-Gehalt der Futterkräuter
	Cacaobutter
	Constitution der fetten Oele
	Verhalten der Oele zu concentrirter Schwefelsäure
	Metamargarinsäure
	Metaoleinsäure
	Hydromargarinsäure
	Hydrooleinsäure
	Zimmtöl
	Bittermandelöl mit Chlor
<b>Flüchtige Oele.</b>	Bittermandelöl mit Ammoniak
	Porschöl
	Abscheidung der flüchtigen Oele aus Wasser
<b>Farbstoffe</b>	Indigo
	Indigschwefelsäure
	Phoenicinschwefelsäure
	Indigsäure
	Kohlenstickstoffsäure
	Blaue Farbe der Blumen
	Blaue und Rothe Farbe der Oscillatorien
	Herbstfarben der Blätter
	Thein
	Quassit
	Phillyrin
	Cetrarin
	Senegin
	Melampyrin
	Krystallisirte Körper aus den Blättern des Olivenbaums
	Guacin

als - Bild

tion v

mit Aeth

insamtes

und Bra

chlorophé

lust

*hemie*

v

selben

n Flüssig

## VIII

**Flüssigkeit in Peritonitis puerperalis**  
**Schweis, welcher den rothen Farbstoff des Harns ent-**  
**hält**  
**Grüner Harn**  
**Diabetischer Harn**  
**Harnsteine**  
**Leber-Concrement**  
**Oleum jecoris aselli**  
*Thierstoffe* **Schlangeneier**  
*von niedern* **Rohe Seide**  
*Thierklassen.* **Spinngewebe**  
**Coccionella septempunctata**

## *Geologie.*

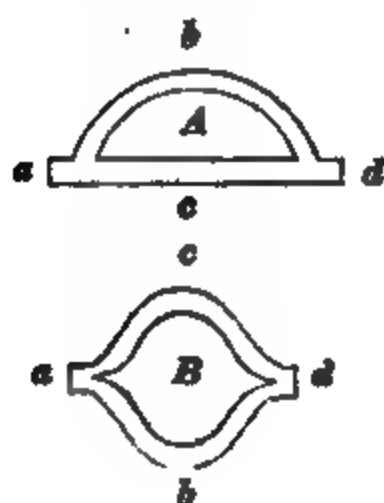
**Keilhau's Theorie über den Granit**  
**Dänemarks geognostische Verhältnisse**  
**Mathematische Theorie für geologische Erhebungen**  
**Gänge**  
**Dolomitbildung**  
**Unsicherheit bei der Beurtheilung des relativen Alters**  
**der Formationen nach der Anzahl der Ueberreste**  
**noch lebender Species von Thierarten darin**  
**Polirschiefer bestehend aus den Panzern von Infusorien**  
**Aenderung des Niveaus der skandinavischen Küsten**  
**Senkung der grönländischen Küste**  
**Bildung der Petrefacten**  
**Abstammung des Bernsteins**  
**Erhebungs-Krater**  
**Fortbewegung von Geschieben auf Eis**  
**Erdtemperaturen**  
**Geologische Schriften. Arbeiten von Hisinger**  
**Arbeiten von Leonhard**  
**Arbeiten von Buckland**

---

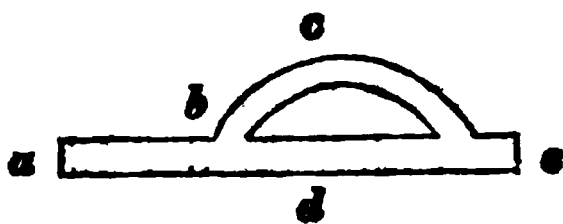
## optische Chemie.

5 S. 13 erwähnte ich der  
 hel d. J. die beweisen  
 das Zusammentreffen von  
 ; der einen mit der Sen-  
 enfalle, dieselben sich  
 mit andern Worten, das  
 welches bei den Licht-  
 erenz erhalten hat. In  
 Robert Kane\*) Ver-  
 lie Herschel's Ideen  
 r construirte ein System  
 ie Länge des Wegs des  
 r sich zu der Länge in  
 2:3. Die nebenstehen-  
 schaffenheit dieser Ein-

Schal  
 Interfer  
 desselb



Die Schallwellen wurden mittelst des Mundstücks einer Zungenpfeife vor a oder d hervor- gebracht. Die Tonreihe war in dem kürzeren Rohr E'. E''. B''. E''', und in dem längeren A. A'. E''. A''. C'''. E'''. Wenn beide Arme zusammen angestimmt wurden, blieb die letztere Tonreihe vollkommen dieselbe, während die erstere gänzlich vernichtet wurde; aber die beiden gemeinschaftlichen Töne, E''' und E'', wurden mit grösserer Deutlichkeit gehört, und A'' und B'' schienen in einander zu fließen. Da andere Versuche gezeigt haben, dass Röhren durch gewisse Vibrationsmethoden gezwungen werden können, Töne zu geben, die nicht zu ihrer natürlichen Reihe gehören, und da es möglich war, dass das Ausbleiben der Töne, welche dem kürzeren Rohr angehörten, nicht von Interferenz herrührte, sondern davon, dass es gezwungen wurde, mit dem längeren Rohr in Einklang zu stimmen, so versuchte Kane eine andere Einrichtung, in welcher nicht die ganze Tonreihe keiner der Röhren unterdrückt werden konnte, sondern nur gewisse Töne aus jeder Reihe. Das Rohr wurde nun wie die Figur gemacht, woran a b c e 21 und a b d e 18 Zoll lang war. Die Tonreihe für das kürzere Rohr war F. F'. C''. F''', und für das längere D. D'. A'. D''. F''.



A''. D'''. Wenn die Schallwellen vor der Oeffnung e erregt wurden, so war die Tonreihe des Systems = D. F. D'''. F''. A''. C'''. Aus der Tonreihe des kürzeren Rohrs waren also F''. und C'' verschwunden, und aus der des längeren D'. und A', während F. F''' und G''. in der ersten, und D. D'

## Kelle eingenommen ng von Interferenz

le Insecten geben, Ursach  
Tons f  
der In  
der Bewegung des  
r hohe Ton der  
r Anzahl von Flie-  
eine unglaubliche  
ausweisen würde,  
, dass der Mecha-  
ist, und nicht auf  
, weil diese ver-  
n können, und die  
t von sich geben,  
nd versuchen weg-  
efunden, dass bei  
askeln, welche sie  
nderungen in der  
wodurch die Luft-  
angezogen werden,  
en der Luft durch  
chall bewirkt, der  
ht, wie das Pfeif-  
nsect tönen lassen  
abgeschnitten wor-  
ohne Laut fliegen  
verstopft werden.  
nicht mehr lange,  
Abdomen für sein  
en.

Lichts hat, nach Lte  
Arbeit  
von Fresnel, ei-



Betreff seiner  
Theorie.

nen gleich glücklichen Bearbeiter in Cauchy gewonnen, welcher jedoch nicht, wie Fresnel, Versuche und Speculation gleichzeitig zu Rathe zieht, sondern vorzüglich die Theorie bekannter, aber nicht zur Genüge von der Theorie hergeleiteter Thatsachen bearbeitet. Sein *Memoire sur la dispersion de la lumière* ist von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag herausgegeben, und macht einen bedeutenden Quartband aus, worin die am wenigsten entwickelten Theile der Undulations-Theorie mit einem ihm eigenthümlichen Scharfsinn und mit einer Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung behandelt werden, die Bürge für die Richtigkeit der Speculationen ist. Diese Arbeit gehört, gleichwie die von Fresnel, zu der classischen Literatur über Licht, und muss in ihrer Gesamtheit von denen studirt werden, welche in diesen hohen Theil der Physik eindringen wollen. Mit Anwendung der darin entwickelten Theorien hat Cauchy ausserdem in drei an Ampère \*) und in fünf an Libri \*\*) adressirten Briefen, deren Inhalt jedoch keinen Auszug gestattet, über eine Menge Lichterscheinungen Klarheit zu verbreiten gesucht, die zum Theil zu denen gehören, welche polarisirtes Licht genannt werden. Auch andere Naturforscher haben Cauchy's Ideen aufgenommen und ausführen gesucht. So hat Tovey \*\*\*) das Verhältniss zwischen der Schnelligkeit und der Länge

---

\*) *Comptes rendues hebdomadaires des séances de l'acad. Royal. des Sciences de Paris.* 1836. T. I. S. 182, 207 und 364.

\*\*) Ebendas. S. 341, 427, 455. Diese Briefe sind in *Poggend. Ann.* XXXIX., 39—66 mitgetheilt.

\*\*\*) *Lond. and Ed. Phil. Mag.* VIII., 7. IX., 420.

gesucht, und Ba-  
heorie für die Dis-  
mung des Disper-  
r flüssiger und fe-  
eigentlich als eine  
orie bestanden hat,  
einen Beitrag zur  
smacht.

. ihm unternomme-  
der Lage und der  
Spectrum prisma-  
uenhofer's vor-  
angezeigt. Diese  
id veranlasst, dass  
lurch Gas von sal-  
otrum in so wun-  
n, (Jahresb. 1835,  
1 Linien in einem  
auf dieselbe Stelle  
Linien beider ge-  
h er also zu der  
s alle diese Linien  
und auf denselben  
, wenn es anders  
. Ausgerüstet mit  
wissenschaftliches  
und durch Künst-  
racht werden kön-  
durchstudirt, und  
elche jedoch noch  
hat nicht weniger  
gefunden, welche

Die dunklen  
Linien im  
Spectrum.

Anzahl vielmal die übersteigt, welche Frauenhofer fand, der nicht mehr als 354 beobachtete. Brewster wirft letzterem mangelnde Genauigkeit in der Bestimmung der Stellen dieser Linien vor, und gibt an, dass er bemerkenswerthe Abweichungen von Frauenhofer's Resultaten erhalten habe. Er fand jedoch selbst, dass wenn die Sonne nahe am Horizont steht, das Resultat verschieden ausfällt, und andere Linien und Zonen sich zeigen, die vorher nicht angetroffen werden, und welche Brewster von dem Absorptions - Vermögen der Atmosphäre herleitet. Da Frauenhofer's gewissenhafte Genauigkeit bekannt ist, so dürfte es doch eine fernere Bestätigung erfordern, dass die Ursache des Unterschiedes zwischen der Lage der Linien, die sowohl dieser wie Brewster beobachtet hat, in der mangelnden Genauigkeit von Frauenhofer liege. Poggendorff\*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, in Rücksicht auf die verschiedene Höhe der Beobachtungsorte über dem Meere, Brewster's Versuche mit einem Licht angestellt worden sind, welches eine 1,600 bis 1,900 Fuss tiefere Schicht der Atmosphäre passirt habe, als das, worin Frauenhofer seine Versuche gemacht hat. Im Uebrigen beharrt Brewster dabei, die Ursache dieser Linien in einer Licht-Absorption begründet zu betrachten, die in einer von ihm angenommenen Sonnen-Atmosphäre vor sich gegangen sei. Dass es sich hiermit nicht so verhalte, sucht Forbes\*\*) dadurch zu zeigen, dass er das Spectrum prisma-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 63.

\*\*) L. and. E. Phil. Mag. IX., 522.

tiem untersuchte, welches während der beinahe ringförmigen Sonnenfinsterniss am 15. Mai 1836 erhalten wurde, und dabei keinen Unterschied in der Lage und der Anzahl der Linien bemerkte, ungeachtet das Licht, wovon das Spectrum gebildet wurde, während der verschiedenen Perioden der Sonnenfinsterniss durch höchst verschieden tiefe Lagen dieser Atmosphäre, im Fall sie wirklich existirt, hätte hindurchgehen müssen.

Pohlmann\*) hat durch verschiedene aufklärende Versuche dargelegt, dass die bekannte Erscheinung gefärbter Schatten, die entsteht, wenn man, bei schwachem Tageslicht und gleichzeitiger Benützung von Feuer-Licht, einen Körper so stellt, dass er für jedes Licht einen Schatten gibt, welcher auf weisses Papier fällt, und wobei der Schatten des Feuer-Lichts blau, und der des Tageslichts gelb erscheint, von dem in diesen beiden Lichtarten vorherrschenden Uebergewicht von Blau im Tageslichte und Gelb im Feuer-Lichte herrühre. Dass das Gelbe im Feuer-Lichte vorherrscht, ist ein Umstand, den alle mit eignen Augen erfahren haben; so verhält es sich nicht mit dem Sonnenlichte. Betrachten wir jedoch an einem klaren Tage den blauen Raum der Luft, durch welchen das Licht hindurchgeht, bevor es zu unsern Augen gelangt, so ist es klar, dass dies einen Ueberschuss von Blau im Tageslichte veranlassen muss. Betrachtet man in der Dämmerung ein durch Feuer-Licht erleuchtetes Papier, so erscheint es weiss, verschliesst man dann die Augen, löscht das Licht aus und stellt

Gefärbte  
Schatten.

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 319.

sich so, dass man bei Wiederöffnung der Augen das Papier im Tageslichte sieht, so hat es einen starken Stich in's Blaue. Macht man den Versuch umgekehrt, so hat es einen starken Stich in's Gelbe. Aus den mehreren Versuchen, die P o h l m a n n hierüber angestellt hat, zieht er folgende Schlüsse: Gefärbte Schatten entstehen nur, wenn zwei verschiedene Lichter in verschiedenen Richtungen auf einen Körper fallen. Sind beide Lichtarten gefärbt, so entstehen zwei Schatten, welche beide objectiv gefärbt sind. Ist das eine Licht ungefärbt, so werden zwar beide Schatten gefärbt, aber der von dem gefärbten Licht ist objectiv; dagegen der von dem weissen Licht subjectiv gefärbt, und hat die Complementfarbe von ersterem.

Ungleiche  
Permeabilität der sogenannten chemischen Strahlen bei gleichgefärbten Körpern.

Madame Sommerville \*) hat bemerkt, dass, wiewohl Chlorsilber unter Bedeckung von grünem Glimmer oder grünem Glas nicht geschwärzt wird, dies doch unter Bedeckung von grünem Smaragd geschieht, und dass, wiewohl es nicht unter rothem Glase geschwärzt wird, es sich doch merklich unter einer Scheibe von rothem Granat schwärzt. Diese Versuche scheinen zu zeigen, dass die sogenannten chemischen Strahlen, wie die strahlende Wärme, sich in dem Vermögen, durch Körper zu gehen, nicht nach den Lichtstrahlen richten.

Polarisation des Lichts durch Spiegelung.

S e e b e c k \*\*) hat auf Veranlassung der genaueren Theorie für doppelte Strahlenbrechung, welche aus C a u c h y's und N e u m a n n's Be-

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 219.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 276.

handlungen dieses Gegenstandes folgt, Fresnel's theoretische Exposition der Polarisation des Lichts durch Reflexion von spiegelnden Flächen näher beleuchtet. Fresnel nahm an, dass die Oscillationen des Aethers senkrecht auf die spiegelnde Oberfläche geschehen, und dass in den zwei Medien, auf deren Grenze die Spiegelung geschieht, der Aether eine gleiche Elasticität und verschiedene Dichtigkeit habe, und dass das mit dieser Grenzfläche parallele Vorscheissen der Aethertheile in beiden Medien gleich sei. Seebeck's Berechnungen gehen darauf hinaus zu zeigen, dass man, unter Beibehaltung des Uebri- gen in Fresnel's Voraussetzung, die richtigen Formeln erhalte, durch Umwechselung seiner Supposition über die Dichtigkeit und Elasticität des Aethers, indem man annimmt, dass die *Dichtigkeit gleich*, die *Elasticität aber ungleich* sei. Fast gleiche Untersuchungen sind über diesen Gegenstand von Mac Cullach \*) gemacht worden.

Biot \*) hat auf Veranlassung des verschiedenen Verhaltens zum polarisirten Licht, wodurch sich Stärkegummi (Biot's und Persoz's Dextrin, Jahresb. 1835 S. 280), von gewöhnlichem Gummi unterscheidet, seine Versuche über das Verhalten anderer Körper zum polarisirten Licht, unter verschiedenen Umständen von Auflösung und Verbindung, fortgesetzt, und sich besonders an einige Verhältnisse der in verschiedenen Mengen Wassers aufgelösten Weinsäure gehalten. Die-

Anwendung  
des polarisir-  
ten Lichts als  
chemisches  
Reagens!

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VIII., 103.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 179.

se Untersuchungen sind noch in ihrem Anfangs-  
 sie können, vielleicht zu Resultaten von grossem  
 Werth führen, die Anwendung dieses Verhaltens  
 des Lichts aber als chemisches Erkennungsmittel,  
 bleibt immer beschränkt und unsicher, wiewohl  
 es als physikalische Eigenschaft bei Körpern  
 unter ungleichen Umständen immer seine Wichtig-  
 keit behält. Als Beweis seiner Unsicherheit kann  
 angeführt werden, dass Stärkezucker, welcher  
 nach seiner Bildung noch nicht krystallisirt wor-  
 den ist, die Polarisations-Ebene nach links dreht,  
 gleichwie das Stärkegemmi, dass er sie aber, nach-  
 dem er krystallisirt und wieder aufgelöst worden  
 ist, nach rechts dreht. Dass dieses auf einer ge-  
 ringen Veränderung in der relativen Lage der Be-  
 standtheile beruhe, dürfte wahrscheinlich sein,  
 aber diese Veränderung, obwohl sie Aufmerksamkeit  
 verdient, ist jedoch nicht von der Art, dass  
 sie in seinen chemischen Verhältnissen konnte be-  
 merkt werden, und zeigt also, dass bei chemisch  
 identischen Stoffen grosse Verschiedenheiten in  
 dem Verhalten zum polarisirten Licht stattfinden  
 können. Daher will ich keinesweges in Abrede  
 stellen, dass es Fälle gibt, wo dieses Verhalten  
 auch dem Chemiker als Leitung dienen kann; aber  
 schwierige und langwierige Untersuchungen sind  
 erforderlich, um dabei einige Sicherheit zu er-  
 langen.

Lage der op-  
 tischen Axen  
 der Krystalle  
 des hemipris-  
 matischen  
 Systems.

Miller\*) hat die Lage der optischen Axen  
 der Krystalle, welche zu dem hemiprismatischen  
 System gehören, untersucht. Diese Untersuchun-  
 gen gestatten keinen Auszug, und ihr Resultat

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 366

ist von der Art, dass es nicht in der Kürze gegeben werden kann. Die Krystalle, welche er nach seiner Methode untersucht hat, sind: schwefelsaures Ammoniak-Eisenoxyd, weinsaures Ammoniak, Benzoësäure, Feldspath, Pyroxen, Epidot, Borax und chromsaures Bleioxyd.

Talbot\*) hat in den Krystallen von Borax, mit Hilfe eines polarisirenden Microscops, Kreuze entdeckt, die mit verschiedenen gefärbten, grünen, rothen und weissen, Räumen umgeben sind, deren Ursache, wie er glaubt, noch nicht angegeben werden könne.

Licht-Erscheinung im Borax.

Volckmann\*\*) hat die verschiedenen Stellen untersucht, die das Bild auf der Nervenhaut des Auges einnehmen kann, je nach ungleichen relativen Stellungen des Auges und des Gegenstandes. Als Nebenresultat dieser Untersuchung hat er gefunden, dass die Stelle, wo die in das Auge dringenden Strahlen sich in einem gemeinschaftlichen Punct kreuzen, bei dem Menschen zwischen 0,422 und 0,522 eines Zoll's (was für ein Zoll ist nicht angegeben) von dem vordersten Punct der Cornea entfernt sei und ungefähr  $\frac{1}{4}$  Zoll hinter die Linse falle.

Bild auf der Nervenhaut im Auge.

Krause\*\*\*) hat specielle Resultate seiner im Jahrb. 1836. p. 10 erwähnten Messungen des Umkreises der Theile des Auges mitgetheilt. Ein Auszug davon kann hier nicht gemacht werden.

Gestalt der Theile des Auges.

Brewster†) hat untersucht, in wie weit die Eigenschaft der Körper, gefärbt zu sein, in

Theorie der Eigenschaft

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 284.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 342.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXIX., 529.

†) L. and E. Phil. Mag. VIII., 468.



der Körper  
gefärbt zu  
sein.

**Newton's Theorie** darüber richtig ausgedrückt sei. Diese Theorie setzt voraus, 1) dass jeder gefärbte Körper die Strahlen seiner eignen Farbe mehr zurückwirft, als andere Strahlen, und dieser Ueberschuss ist die Ursache der Farbe, und 2) dass die durchscheinenden Theilchen der Körper, nach ihrem ungleichen Volumen, die Strahlen von einer Farbe zurückwerfen, und die Strahlen einer anderen durchlassen, aus demselben Grunde, zufolge dessen dünne Häute, z. B. Seifenblasen, diese Strahlen durchlassen oder zurückwerfen.

Um besonders die letztere Erklärung zu prüfen, wandte **Brewster** Blattgrün, Chlorophyll, welches mit wasserfreiem Alkohol aus frischem Laub ausgezogen war, auf eine der drei folgenden Arten an: entweder wurde die schön grüne Flüssigkeit in ein hohles Prisma mit einem größeren refractirenden Winkel gefüllt, und das Bild dieses Prisma's aufgenommen, oder man liess das Licht durch eine gleichförmig dicke Lage der Flüssigkeit durchgehen und analysirte es hierauf in einem gewöhnlichen guten Prisma, oder es wurde das Bild eines gewöhnlichen Prisma's durch eine gleichförmig dicke Lage der grünen Flüssigkeit betrachtet. In allen diesen Fällen war das Resultat einerlei. Wäre **Newton's** Ansicht richtig, dass nemlich die Farbe des Blattgrüns von reinem grünen Licht mit Einmischung von ein wenig Blau und Gelb, oder von dem, was man Grün der dritten Ordnung nennt, ausgemacht werde, so setzt die Theorie voraus, dass das Spectrum nur dessen grünen Theil mit ein wenig Blau auf der einen Seite und ein wenig Gelb auf der an-

dem Seite enthalten würde; statt dessen erschien aber ein Spectrum in verschieden gefärbte Streifen von ungleicher Breite und durch Absorption von bedeutend veränderten Farben getheilt. Von einer gewissen Dicke der grünen Flüssigkeit entstanden drei rothe Streifen. Wenn die Dicke vermehrt wurde, so verschwanden der violette, der blaue und die zwei inneren rothen Streifen. Durch allmählig vermehrte Dicke fing darauf die Mitte des grünen an zu verschwinden, und, nachdem der am stärksten gebrochene Theil des grünen verschwunden war, blieb ein schwacher Streifen des äussersten rothen übrig, darauf kam ein weisser und auf der anderen Seite an diesem ein grüner. Aber auch nachdem die grüne Tinctur durch Bleichen an der Sonne ihre Farbe verloren hatte, zeigte sie auf das Spectrum einen ganz eigenthümlichen Einfluss, ein Umstand, welcher verfolgt zu werden verdient, da hier nicht mehr ein gefärbtes Medium mitwirkt. Das Schlussresultat aus diesen und noch mehreren von Brewster angestellten Versuchen, die hier anzuführen zu weitläufig werden würde, kann seiner Ansicht nach in Folgenden ausgedrückt werden:

„Die wahre Ursache der natürlichen Farben der Körper ist, dass, wenn Licht in einen Körper dringt, und entweder zurückgeworfen oder zum Auge durchgelassen wird, eine gewisse Portion seiner verschiedenen brechbaren Theile innerhalb des Körpers verloren geht, und die Farbe, welche der Körper dann zeigt, ist natürlicherweise der Rückstand von den Theilen, die nicht verloren gingen, und die in Vermischung mit den verlorenen Theilen farbloses Licht hervor-

gebracht haben würden. Wie dieser Lichtverlust zugeht, wissen wir noch nicht.“

Strahlen um  
die Licht-  
flamme  
wenn das  
Auge beinahe  
geschlossen  
wird.

M o u s s o n \*) hat gezeigt, dass die gewöhnliche Erscheinung von Lichtstrahlen, die von der Flamme eines brennenden Lichts auszugehen scheinen, wenn es mit beinahe verschlossenen Augen betrachtet wird, nicht, wie man gewöhnlich angenommen hat, von der Reflection des Lichts durch die Augenwimpern an den Augenliedern herrührt, sondern von einer in Gestalt eines Meniskus gebildeten Lage der Thränenflüssigkeit im Auge, die an jedem Augenliede entsteht. Er hat die Erscheinung mit offenen Augen hervorgebracht, indem er die Lichtflamme durch ein feines Loch betrachtete, welches mit einem solchen, durch einfache Vorrichtung hervorgebrachten Meniskus von Wasser bedeckt war.

Wärme.  
Strahlende  
Wärme.  
Polarisation  
derselben.

Ueber die in den vorhergehenden Jahresberichten angeführten Untersuchungen von Melloni über die strahlende Wärme hat Biot \*\*) in seinem und Poisson's und Arago's Namen der französischen Academie der Wissenschaften einen sehr detaillirten Bericht übergeben, welcher diese ganze Untersuchung in einem besonders lehrreichen Zusammenhang darstellt. Da die Hauptversuche bereits schon angeführt worden sind, so kann ich natürlicherweise nur auf diese sehr lesenswerthe Abhandlung hinweisen.

Die Frage, welche aus den, im letzten Jahresb. S. 22 angeführten Versuchen von Melloni über die Polarisation der strahlenden Wärme zu

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 244.  
\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 1. XXXIX., 250, 436.

da die Polarisation ausfällt, alle Arten unpolarisirbare Wärme der Brechbarkeit, des Farbenbildes, der Polarisation, hat Melloni\*) seinen Turmalinen und diesen angestellten Versuche Weise erörtert. Stütchen, die er nach (1837 S. 21.) an Wärmestrahlen gleich 0,57 von den auffallend aussergewöhnlichen der Wärmequelle erhielt. Forbes's Reicherungen gegeben. diese davon herrührt allein von der Wärme von der angewandt wurde, sondern durch eine Mischung durch einen erwärmt wurde, und ganz vermieden Turmalinen dagegen können beinahe nicht polarisiren. Turmalin blauegrüner und roth liegende Resultate Körper von unpolarisiren, d.h. Körper, durchgehen

gelassen wurden, ergab es sich, dass von den Strahlen, die durch Wasser, Bernstein und Alaun gingen, der grösste Theil polarisirt wurde. Durch eine solche Anwendung von verschiedenen diathermanen Schirmen und von verschiedenen Arten von Turmalinen, wurde er endlich zu dem Resultate geführt, dass in den Turmalinen, zufolge des Mangels an diathermaner Eigenschaft der fremden Körper, von denen ihre ungleiche Farbe herrührt, Portionen von der polarisirten strahlenden Wärme absorhirt werden, die also nach erfolgter Polarisation ganz verschwindet, und dass dieses die Ursache des abweichenden Verhaltens ist, welches die Turmaline zeigen, nicht nur unter sich, sondern auch zwischen ihnen und zusammengelegten Glimmerblättern. Die ganze Reihe von Melloni's Versuchen hierüber ist noch nicht publicirt worden.

Thermometer zur Messung kleiner Unterschiede.

Marshall Hall\*) hat zur Messung feiner Temperatur-Unterschiede ein Thermometer beschrieben, welches, wenn ihm auch kein eigentlich neues Messungs-Princip zu Grunde liegt, doch bequem anzuwenden ist. Es ist ein gewöhnliches Thermometer mit grosser Kugel oder Cylinder und höchst enger Röhre, die an dem oberen Ende eine leere Kugel hat und unterhalb dieser in einen rechten Winkel gebogen ist. Bei der Füllung wird so viel Quecksilber genommen, dass noch etwas in dieser Kugel bleibt, worauf man es auf die gewöhnliche Weise zubläst, so dass es luftleer wird. Zwischen der Thermometerkugel und der oberen Kugel wird die Röhre

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 56.

, dass 10 Grade,  
 age, wie 100 Gra-  
 rmometer einneh-  
 laes Grades, eben  
 1 Grad auf einem  
 Grade kann man  
 alle der Skale be-  
 lte eine Tempera-  
 ehr genau messen,  
 iner sehr geneig-  
 eingesenkt in Was-  
 peratur angenom-  
 über-Ueberschuss  
 e Kugel gefallen,  
 lass dieses erfol-  
 strument vertical  
 rste Punct  $+ 50^{\circ}$ ,  
 ter fallenden Gra-  
 iche Vorthail die-  
 dass es grosse  
 | eine unbequeme

de Chimie et de  
 netrisches Princip  
 verschiedene Mas-  
 icht schmelzbaren  
 n dazu ein Metall  
 t, um Fehler von  
 meiden; nachdem  
 ur x, welche ge-  
 hat, und sie die-  
 len sie allmählig in

Pyrom  
 Versuch  
 neues  
 metri  
 Prin

Massen von Wasser  $m$  und  $m'$  gelegt (in  $m$  und  $m'$  ist zugleich das kupferne Gefäß, worin das Wasser enthalten ist, mit inbegriffen), und dessen Temperatur  $t$  ist. Wenn dann  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  die Temperatur ist, welche das kupferne Gefäß, das Wasser und die eingelegten  $M$  und  $M'$  annehmen, so erhält man, wenn  $c$  die specifische Wärme des Metalls ist:

$$Mc (x - \vartheta) = m (\vartheta - t)$$

$$M'c (x - \vartheta) = m (\vartheta' - t),$$

werden diese Gleichungen getheilt und reducirt, so bekommt man, zur Bestimmung von  $x$ , eine von dem veränderlichen  $c$  unabhängige Gleichung, nämlich

$$x = \frac{h \vartheta' (\vartheta - t) - n \vartheta (\vartheta' - t)}{h (\vartheta - t) - n (\vartheta' - t)},$$

worin  $h$  und  $n$  repräsentiren  $M'm$  und  $Mm'$ . Welche Schwierigkeiten dabei durch Verdunstung des Wassers, Abkühlung durch die Luft, u. s. w. entstehen können, ist nicht ermittelt; es handelte sich hier nur darum, die Theorie zu geben.

Ein ähnliches Pyrometer-Princip ist von Pouillet \*) ausgeführt worden. Er wandte als Metall Platin an, und suchte dessen verschiedene Wärmecapacität für verschiedene Temperaturen zwischen  $100^\circ$  und  $600^\circ$ , zu bestimmen. Bei  $+100^\circ$  fand er sie  $= 0,0335$ , bei  $+500^\circ = 0,03518$ , bei  $+1000^\circ = 0,03728$ , bei  $+1500^\circ = 0,03938$ , wobei jedoch der Fehler in den Bestimmungen zu bemerken ist, der aus der unrichtigen Zahl für die Ausdehnung der Luft durch die Wärme entstehen kann, welche bei  $1500$  bis fast auf  $40^\circ$  gehen

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 567.

der variirenden specifischen für verschiedene Temperaturen ein einziges Stück Metall welches eine 178 Grammen Die Wassermenge nebst wogen 1706,4 Grammen. h die Unbequemlichkeit, ung eine besondere Un- en muss.

bediente er sich noch lie in einem Luftthermo , mit einem Rohr von mit Silber und dann mit umgekehrten Heber endi

Ende verschlossen war (silber enthielt, so dass Gleichgewicht haltende,

2. Von der Biegung des aufwärts gebogenes Rohr

kleinen Zapfen; es ist als Quecksilber, welches lirt werden kann, dass ndern Schenkeln gleich latinkugel erhitzt wird,

stark in dem offenen, verschlossenen Schen-

kinaufgeht und sich in r deshalb graduirt ist.

chs wird das Gleichge- allen drei Schenkeln

n das Luftvolum in dem e Temperatur, welche

gemessen wird. Da Apparats die Tempe-



ratur der Kugel haben, so bedarf das Resultat einer Berechnung zur Correction des daraus entstehenden Fehlers, für welche auch Data und Methoden angegeben worden sind. Diese Methoden werden eigentlich angewandt, um noch eine dritte zu controliren, die viel leichter anzuwenden ist, deren Angaben aber, durch Vergleichen mit positiveren, obgleich unbequemerer Methoden, in Temperaturgrade verwandelt werden müssen. Diese dritte Methode besteht in der Anwendung eines thermo-elektrischen Paares, und der Messung der Abweichungen der Magnetnadel. Dieses Paar besteht aus einem Flintenlauf, in dessen Schwanzschraubengänge das Ende eines langen und festen Platindrahts gelegt ist, über welchem dann die Gänge-zugenietet worden sind, so dass er vollkommen bedeckt wird. Das freie Ende geht durch den Kanal des Laufs aus. Auf das andere Ende des Laufs ist ein anderer Platindraht festgelöthet. Wenn das Instrument angewendet wird, so setzt man die freien Enden dieser Drähte durch Quecksilber in leitende Verbindung mit einem elektro-magnetischen Multiplicator, und der Grad der Abweichung der Nadel zeigt den Temperaturgrad des erhitzten unteren Endes des Laufs an, nach den Vergleichen, die man mit einem der vorhergehenden Pyrometer erhalten hat.

Mit diesen Pyrometern sind folgende Temperatur-Bestimmungen gemacht worden:

Anfangendes Rothglühen . . . . .	525° C.
Dunkelroth . . . . .	700
Kirschroth, anfangendes, . . . . .	800
— stärkeres, . . . . .	900

..... 1000

..... 1100

..... 1200

..... 1300

..... 1400

1500 bis 1600

werden nach seinen  
ben:

..... 1000° C.

..... 1200

Roheisen 1050

— 1100

Roheisen 1200

v. 1300 bis 1400

1500 bis 1600.

Das Schmelzen der

Versuchen in un-

kannt, ist es schwer

leichter schmelzbar

oder kann man leicht

Ducaten schmelzen,

das kleinste Körn-

auch bei gehöriger

hat die Anwendung.

atin vorgeschlagen,

eratur verändertem

von ihm angege-

werden können.

ene Beobachtungen

teilt, welche statt-

Destillation  
von unglei

flüchtigen  
Flüssigkeiten.

finden, wenn zwei Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit zusammen destillirt werden, ein Gegenstand, dessen theoretische Einzelheiten bereits von Gay-Lussac erörtert worden sind. Die Resultate seiner Versuche sind: 1) Wenn zwei Flüssigkeiten, *die sich nicht mischen*, zusammen destillirt werden, und die weniger flüchtige specifisch leichter ist, und also auf der flüchtigeren schwimmt, z. B. wenn man Terpenthinöl mit Wasser, oder Wasser mit Schwefelkohlenstoff destillirt, so wird der Kochpunct der flüchtigeren Flüssigkeit höher, die Temperatur der gemischten Dämpfe aber niedriger, als wenn die flüchtigere Flüssigkeit allein destillirt wird. Wasser mit Terpenthinöl kochte bei  $+102^{\circ}$ , und die Temperatur der Dämpfe war  $=94^{\circ},5$ . Schwefelkohlenstoff kochte unter Wasser bei  $+47^{\circ}$ , und die Temperatur der Dämpfe war  $=43^{\circ},5$ . Die Ursache dieses Verhaltens ist, dass die Schicht der oben aufschwimmenden Flüssigkeit einen Druck auf die untere ausübt, und dieser Druck entspricht, wie Magnus fand, der erhöhten Temperatur des Kochpunctes; die verminderte Temperatur der Dämpfe dagegen entsteht aus der Verdunstung der weniger flüchtigen Flüssigkeit in dem Gas der flüchtigeren, was die im vorigen Jahresberichte S. 56. gegebene Erklärung der Dampfbildung in kochenden Salzlösungen zu bestätigen scheint. Geschieht das Kochen in Glasgefäßen, so findet bei diesen Destillationen noch ein Umstand statt, nämlich das sogenannte Stossen, wobei die Flüssigkeit für eine Weile aufhört zu kochen, und die Dämpfe dann mit einer kleinen Explosion die oberste Schicht der Flüssigkeit durchbrechen, bei welcher Gele-

genheit öfters Theile der gemischten Flüssigkeit übergeworfen werden, worauf das Kochen einige Augenblicke fortfährt, dann wieder aufhört, und das Stossen auf's Neue erfolgt. Magnus leitet dieses von einer Zähigkeit oder Cohäsionskraft der oberen Schicht her, unter welcher die untere wie in einem verschlossenen, aber zerbrechlichen Gefäss erhitzt zu betrachten ist, welches bei jedem Stossen zerbrochen wird. Die Temperatur des Wassers steigt dabei bis zu  $+103^{\circ}$ , wenn die obere Schicht Terpenthinöl ist; nach dem Stossen fällt sie wieder auf  $+102^{\circ}$ , und erhält sich dabei so lange, als das Kochen fortfährt. Ein hineingeworfener Platindraht, oder selbst Eisendraht, welcher jedoch vor dem Anfange des Kochpunctes eingelegt werden muss, verhindert diese Erscheinung, und das Wasser kocht von dem Draht aus ohne alles Stossen. Wenn von zwei gemischten Flüssigkeiten *die am wenigsten flüchtige auf dem Boden liegt*, so besitzt die obere ihren gewöhnlichen Kochpunct und kocht von der Oberfläche der unterliegenden.

2) Wenn Flüssigkeiten sich mit einander mischen, was durch eine gegenseitige Verwandtschaft, geschieht, so ändert sich das Verhalten, und diese Verwandtschaft, die mit in's Spiel kömmt, wird dann Ursache, dass die Dämpfe nicht mehr in dem Verhältnisse der Tension einer jeden dieser flüchtigen Flüssigkeiten übergehen, und dass der Kochpunct beständig steigt, bis das Gleichgewicht zwischen der Verwandtschaft und den Tensionen bewirkt, dass er stationär wird, und beide fortwährend in demselben unveränderten Verhältnisse übergehen. Ein Gemisch von viel Alkohol mit wenig

Wasser liefert zuerst einen weniger wasserhaltigen Alkohol, gegen das Ende aber kann er durch Destillation nicht mehr concentrirt werden, indem dann beide in unverändertem Verhältnisse übergehen.

**Elektricität.**  
Ursache der  
Elektricitäts-  
Erregung.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich der Untersuchungen erwähnt, welche von verschiedenen Naturforschern, besonders von Aug. de la Rive, angestellt worden sind, um darzulegen, dass die Ursache der Elektricitäts-Erregung in der elektrischen Säule nicht in der Berührung der da wirkenden Körper liege, sondern primitiv in der chemischen Wirkung, welche sie auf einander ausüben. De la Rive \*) setzt noch seine Forschungen zur Stütze für diese Meinung fort. Die von ihm mitgetheilten Versuche sind nicht ohne Interesse in Betreff von kleineren Einzelheiten, die sie darlegen, wiewohl sie, wie mir scheint, für die dabei bezweckte Hauptfrage nichts entscheiden. Diese ist meiner Meinung nach auf einen solchen Punct gebracht, dass sie nur durch einen richtig aufgefassten Begriff entschieden werden kann. Durch seine Versuche ist De la Rive zu folgendem Schluss geführt worden, welchen ich hier in wörtlicher Uebersetzung seiner eignen Worte anführen will:

„Der Zusammenhang zwischen der Kraft, welche wir *chemische Verwandtschaft*, und der, welche wir *Elektricität* nennen, scheint mir ein solcher zu sein, dass er mehr und mehr darlegt, dass diese beiden Kräfte nichts anders sind, als zwei ungleiche Formen, unter welchen sich ein und dieselbe Kraft offenbaret.“

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXL, 38. LXII., 147.

Gelegen-  
Jahresb.

h Rive's  
der ange-  
ss in Be-  
gen, die  
entommet  
nd, dass  
suche zu  
le diesel-  
herweise  
rschieden  
tworken-  
orbringt,  
nständen  
Wirksam-

dass die  
elationen  
ss auch  
äussert,  
kommen,  
alle Wir-  
absolute  
nd kann  
larm be-  
lts - Ent-  
auf ein  
ortreten.

adjecto  
nehmen  
Körper,  
hen in-  
ung My  
Frage

reducirt sich dann gar  
Kraft unter der einen  
sich auch unter der  
solches möglich sei,  
che, da sie in allen  
der einen Form wirkt  
dere anders, als durch  
zu ihrer Hervorbringun  
dro - elektrischer Ver  
Wirksamkeit stattfind  
dender Art sein, und  
von herzuleiten sucht  
Frage nicht von ihr  
habe. Sie muss unter  
tersucht werden, bei  
kung stattfinden kann  
Rive versucht; bek  
forscher, gleichwie D  
zu zeigen, dass Vol  
such, die EE durch  
len zu erregen, falsc  
lich vergehenden Ox  
dirbareren Metalls bei  
Versuchen, welche in  
worden sind, kenne i  
gegen die Wirkung d  
telle zur Erregung de  
als Volta's einfach  
weist. Man kann dar  
men, als dass man e  
schieden betrachtet, d  
scheinlichkeit auf V  
kann sich nicht vorste  
che Oxydation in eine

wie die Luft, an dieser Erscheinung auf dieselbe Weise theilnehmen sollte, wie die Trennung der Bestandtheile in einer Flüssigkeit. Ich habe bereits seit 18 Jahren zwei sogenannte trockne Säulen, ohne äussere Bekleidung und also der Luft völlig zugänglich, die noch eben so wirksam sind, als zu der Zeit, wo ich sie erhielt, und um welche die Figuren von Staub, welche sich auf die nebenstehende Wand legen, die Auswechselung der E E durch die Luft anzeigen; welche zwischen ihren nahe an einander stehenden, entgegengesetzten Polen beständig fortfährt. Ihre Metallflächen sind inwendig noch rein; wenn nun die der Elektricitäts - Entwicklung entsprechende andere Form der Aeusserung der Grundkraft, nämlich die Ausübung der chemischen Verwandtschaft, für die erstere eine absolute Bedingung sein würde, so müssten Spuren ihrer Wirkungen sichtbar werden, und innerhalb einer kleineren Anzahl von Jahren, als ich vorhin anführte, das eine der Metalle in Oxyd verwandelt haben. Verhältnisse dieser Art reden eine weit deutlichere Sprache, als delicate, augenblickliche Versuche, bei denen unbemerkte Irrungen leicht möglich sind, oder bei denen die Abweichungen des Resultats von dem, was hätte eintreffen müssen, fremden Einwirkungen von zu kleinem Moment, um sich deutlich zu offenbaren, zugeschrieben werden.

Nach dieser allgemeinen Uebersicht des Gegenstandes komme ich etwas näher zu De la Rive's Arbeit. Er stellt darin drei Principe auf, nämlich:

1) Wenn zwei verschiedenartige Körper sich einander in einer Flüssigkeit berühren, oder in



*einem Gas, welches auf den einen oder auf beide chemische Wirkung ausübt, so wird Elektrizität entwickelt.*

2) Wenn weder das Gas noch die Flüssigkeit einen chemischen Einfluss auf einen dieser Körper ausübt, so wird keine Elektrizität entwickelt, *sofern nicht mechanische Mitwirkung oder eine Mitwirkung der Wärme stattfindet.*

3) Die durch die chemische Wirkung entwickelte Elektrizität hat nicht, unter allen Umständen und Formen, eine Intensität, die der Lebhaftigkeit der chemischen Wirkung entspricht. Zwei Umstände haben auf diese Intensität hauptsächlich Einfluss, nämlich die unmittelbare, mehr oder weniger erfolgende, Sättigung der beiden Elektrizitäten mit einander, und die eigenthümliche Natur des chemischen Processes, durch welchen die Elektrizität erregt wird.

In Rücksicht auf das erste Princip und den Theil desselben, welcher sagt, dass Elektrizität entwickelt werde, wenn zwei ungleichartige Körper sich in einem Gas einander berühren, wovon der eine angegriffen werden kann, so zerfällt der Beweis dafür in 1) darzulegen, dass Elektrizität durch Berührung mit Gasen, wovon die Körper angegriffen werden, wirklich entwickelt wird, und 2) dass die Contacts-Elektrizität in Volta's Versuche darauf beruht.

Den Beweis für den ersteren Fall nimmt er davon her, dass, wenn man ein wasserfreies Gemisch von Luft und Chlorgas zuerst durch ein Platinrohr, welches mit der Erde in leitender Verbindung steht, um alle  $+E$ , die das Gas von seiner Entwicklungs-Quelle mitführen kann, abzu-

leiten, und hierauf durch ein isolirtes Rohr von  
 sehr dünnem Kupfer, und davon wieder zu einem  
 Platinrohr, welches ebenfalls isolirt ist, leitet, man  
 das Kupferrohr negativ und das Platinrohr positiv  
 elektrisch findet; letzteres davon, dass das Platin-  
 rohr von der  $+E$ , die das Gas mitführte, positiv  
 elektrisch wird. Bei diesem Beweise kann mit  
 Recht bemerkt werden, dass er von der Art ist,  
 dass die Folge der chemischen Verbindung zwi-  
 schen Chlor und Kupfer eine solche sei, dass  
 das elektrische Gleichgewicht darin nicht gestört  
 werden konnte, da die positive  $E$ . des einen ge-  
 nau mit der negativen des andern gesättigt wird,  
 wie er auch anmerkt, dass es der Fall sei, wenn  
 das Gas reines Chlorgas und die Wirkung also  
 stark ist. Dann kann man nicht einsehen, wes-  
 halb das Kupfer mit negativ elektrischer Tension  
 nicht die positive Tension des Gases eher weg-  
 nimmt, als das Platinrohr, denn wenn die Frage  
 über die Tension entsteht, kann die Anlaufung  
 oder der poröse Ueberzug in dem Rohr, der ein  
 neues Anfressen nicht hindert, auch nicht die Ab-  
 sorption der  $+E$  verhindern, welche an den An-  
 fressungspuncten in dem Gase von der  $-E$ . frei  
 wird, die auf demselben Anfressungspuncte in dem  
 Metall frei wird. Wie also auch dieses Factum  
 erklärt werden mag, so ist es klar, dass es zu  
 einer anderen Klasse von Electricitäts-Entwicke-  
 lungen gehört, als die, welche von Affinitäts-  
 Aeusserung hervorgebracht werden. Den Beweis  
 für die letztere, oder dass die Oxydation die Ur-  
 sache des Resultats in Volta's Versuch sei,

leitet er von der Eigenschaft des Zinks her, sich

bei völlig reiner metallischer Oberfläche sehr bald

Elektricitäts-  
 Entwicke-  
 lung.

mit einem grauen Häutchen von Suboxyd zu überziehen. Volta's Versuch leite sich, nach seiner Meinung, von der Bildung dieses oxydirten Ueberzugs her; die Oxydation ist in jedem Augenblick schwach, fügt er hinzu; aber nach Faraday's Berechnung soll die Menge von EE, die entwickelt wird, wenn sich 1 Gran Zink auflöst, die Menge der EE in dem stärksten Blitzschlage übersteigen. Wir lassen die Sicherheit dieser Berechnung und die Vergleichung mit einer absolut unbekannten und unbestimmbaren Menge auf sich beruhen, und halten uns zur Hauptsache, dass nämlich die Möglichkeit der Oxydation des Zinks in der Luft nicht beweist, dass sie die Ursache des Resultats von Volta's Versuch ist, dass sie nichts über die Rolle des Kupfers, welches dabei doch nothwendig ist, angibt, denn das Zink allein bewirkt nicht das Phänomen, wiewohl es oxydirt wird. Es sind einige Versuche über elektrische Ströme auf nassem Wege ohne chemische Wirksamkeit angestellt worden. Dahin gehört ein Versuch von Becquerel, mit Gold und Platin in Wasser einen am Multiplicator deutlichen Strom zu erhalten. Diesen Versuch erklärt er durch die Oxydation, welche das Gold in Wasser erleiden soll, denn, fügt er hinzu, bekanntlich wird auch das Gold an der Luft matt, und eine andere Erklärung dieser Erscheinung ist nicht zu geben. Er scheint dabei ganz übersehen zu haben, dass gerade der Satz, welchen er widerlegen will, darüber eine einfache Erklärung gibt: dass Gold in Wasser oder in der Luft nicht oxydirt wird, ist allgemein bekannt; Jahrtausende hindurch aufbewahrte Goldstücke sind auf ihrer

Oberfläche noch vollkommen metallisch; zwischen Beschmutzen oder Bestäuben und Oxydation ist ein grosser Unterschied. Ein Versuch von Faraday zeigt, dass gut und gleichförmig mit Quecksilber überzogenes Zink von Wasser, dem man ein wenig Säure zugesetzt hat, nicht angegriffen wird, wird es aber in der Flüssigkeit von Platin berührt, so wird das Wasser zersetzt und das Zink oxydirt. Diesen Versuch erklärt er auf die Weise, dass das Zink wirklich angegriffen werde, sich aber mit einer so grossen Anzahl microscopischer Wasserstoffgasblasen bedecke, dass die Säure das Zink nicht berühren könne. Kommt dann Platin hinzu, so gehe die Wasserstoffgas-Entwicklung zu diesem über, und die Oberfläche des Zinks werde wieder für die Säure zugänglich.

Der angenommene Wasserstoffgas-Ueberzug auf dem Zink ist jedoch nichts anders, als ein Vorwand, und ist, als physisches Hinderniss für den Zugang der Säure, eine Unmöglichkeit. Payen's Erfahrung, dass das Eisen in einer Lösung von kohlensaurem Kali nicht oxydirt wird, hat er ebenfalls für seine Beweisführung angewandt. Eine reine Eisenscheibe und eine Platinscheibe wurden in eine Flasche gestellt, die eine Auflösung von Kohlensaurem Kali enthielt; die Scheiben gingen durch den Kork und kamen ausserhalb in metallische Berührung. In drei Jahren rostete das Eisen in der Flüssigkeit nicht. Daraus zieht er die Folgerung, dass Eisen und Platin durch Berührung keinen elektrischen Strom durch Contact hervorbringen können, ungeachtet die alkalische Flüssigkeit wohl leitend ist. Dieser Versuch scheint für die Abwesenheit aller

Oxydation des Eisens entscheidend zu sein, und kann daher dienlich scheinen, gerade das Gegentheil von dem zu beweisen, was De la Rive damit bezweckte. Stellt man ihn so an, dass die Enden des Eisens und Platins mit den Enddrähten des Multiplicators mittelst kleiner Quecksilberschalen communiciren, so zeigt eine gewöhnliche Magnetnadel, die keinen ausgezeichneten Grad von Empfindlichkeit besitzt, dass ein, ob schon schwacher, Strom entsteht, und diese Wirkung auf die Nadel ist deutlich und umzukehren, wenn die Drähte in den Schalen umgewechselt werden. Inzwischen findet bei dem Eisen und Platin ein eigener Umstand statt, auf welchen wir weiter unten zurückkommen werden, der Ursache ist, dass sie als Beweis für oder gegen diese Frage nicht angewandt werden können.

De la Rive hat später einige Ideen über die Theorie der elektrischen Säule angegeben, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss, zumal er anführt, dass er künftig eine vollständig ausgeführte Theorie für dieselbe vorzulegen beabsichtige. Er hat ferner seine Methoden beschrieben, die von der Säule hervorgebrachten Erscheinungen zu messen. Die Tension derselben wird mit einem Condensator und einem einfachen Goldblatt-Elektrometer gemessen, ohne trockne Säulen, welche bisweilen zu Fehlern führen; die chemische Quantität ihrer Wirksamkeit wird mittelst des Gasvolums gemessen, welches von saurem Wasser entwickelt wird; anstatt aber das Gas zu messen, misst er das Wasser, welches während der Operation aus einem beim Anfange des Versuchs damit gefüllten Apparat ver-

drängt wird, unter Beobachtung der Correctionen für veränderten Druck und Temperatur. Die Wärme-Entwicklung wird auf die Weise gemessen, dass der Strom durch ein Breguetsches Thermometer geleitet wird, welches aus einem spiralförmig gewundenen Metalldraht besteht, dessen Index also sogleich nicht nur die Wärme-Entwicklung, sondern auch die entstehende Gradzahl, zu erkennen gibt. Zur Messung der Intensität des Stroms bedient er sich Becquerel's doppelten elektro-magnetischen Multiplifiers. In Betreff der Einzelheiten der angestellten Versuche, die viel Interessantes enthalten, ohne eigentlich etwas Neues von Wichtigkeit darzulegen, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Schönbein, \*) welcher die zuerst von Keir angeregten und hierauf von Herschel d. J. und Wetzlar weiter verfolgten Untersuchungen, (Jahresb. 1829 S. 103. und 1831 S. 120.) über die Veränderungen in den elektro-chemischen Reactionen des Eisens, wieder aufgenommen und weiter ausgeführt hat, wie ich in dem Folgenden noch näher berichten werde, hat den veränderten Zustand, in welchen das Eisen gebracht werden kann, als Beweis der Ungültigkeit der Contact-Elektricität benutzen wollen; um aber diesem Gegenstande mehr Gewicht zu geben, beginnt er damit, zu erklären, dass die, welche in diesem Fall anders denken, es bis zu einem gewissen Grade aus Mangel an eignem Urtheil thun. „Dieses Festhalten an einer Ansicht,“ sagt er, „deren Grundlosigkeit bewiesen ist, rührt wohl zum Theil von der

Schönbein's  
Beweise gegen die Existenz der  
Contact-Elektricität.

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 351.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

grossen Auctorität Volta's, Urhebers, her.“ Der neue dass Eisen in dem veränd Kupferauflösungen reducirt, es in der Lösung mit Platin und dass von diesen beiden Auflösung von schwefelsau am Multiplicator bemerkbar nicht hervorgebracht werden gleich geschieht, wenn das wöhnlichen Zustand versetzt Todesstoss für die Contact es sich so, dass wenn, wie nommen zu werden scheint, mische Verwandtschaft dies hieraus folgt, dass mit der nität sich auch die elektrisch und daraus muss wieder folg des Eisens dabei zu einem s gativität übergegangen sein Berührung mit Platin nicht n Rhodium, EE entwickelt. D die Contact-Elektricität ist Faraday.\*) ausgegangen, fand, dass zwischen Eisen Abstände kein hydro-elektri wohl aber zwischen Eisen u Silber die Rolle des Zinks, Platins oder des elektronega Dieser Versuch beweist also gen die Wirklichkeit der er zeigt bloss, dass das Eis

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 60

Metall ist, welches  
Metallen gibt, aber

gen über die Unter-  
elektrischen Säule,  
n verschiedenen Me-  
können, angestellt,  
schluss-Resultat ge-  
Spannungen zweier  
ntreten anderer Me-  
nnen, und um den  
der Versuche rich-  
rsehen werden dür-  
chtigung dieser Zwi-  
dynamischen Versu-  
st Vergleichung der  
ellt, dass der Span-  
die Spannungen) der  
lkürlich gewählter  
be ist, welchen die  
Berührung erlangen

Elektrische  
Tension in  
der Säule.

ie, beständig wirk-  
truiert. Jedes Paar  
ylindrischen Becher  
oliden Cylinder von  
einen Abstand rund  
hsenblase oder Am-  
chen eine verdünnte

Eigene Con-  
struction der  
elektrischen  
Säule.  
Dantell.

er bemerkt: Wenn hier-  
dies nicht dem Ueber-



Schwefelsäure aus 100 Theilen Wasser und 2½ Theil concentrirter Schwefelsäure gegossen wird. Ausserhalb des Beutels wird eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gegossen. Dadurch besteht die Flüssigkeit aus zweien, die mit einander durch die nasse Haut in leitender Gemeinschaft stehen. Der Zink-Cylinder innerhalb des einen Kupfer-Cylinders wird mit dem nächsten Kupfer-Cylinder in leitende Verbindung gesetzt, und so die ganze Reihe durch. Der Zweck ist, die Schwächung des Apparats zu verhindern, welche durch die Reduction des Kupfers auf das Zink entsteht (was sonst nothwendig eintreffen würde), und die saure Flüssigkeit wechseln zu können, ohne die andere wechseln zu müssen. Wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, wird etwas mehr Säure zugesetzt, und wenn das Liquidum auf diese Weise eine gewisse Concentration erhalten hat, so zieht man es mittelst eines Hebbers von dem Boden ab, und ersetzt es von oben durch neue Säure. Um die Kupferlösung genau gesättigt zu erhalten, werden Stückchen von Kupfervitriol in die Oberfläche der Flüssigkeit gestellt, die dann in dem Maasse aufgelöst werden, als sich das Kupfer reducirt. Diese Batterie soll willkürlich lange in gleicher Wirksamkeit erhalten werden können. Eine Endosmose scheint hier nicht in Anschlag gebracht zu sein, auch nicht das allmälige Zuwachsen der Kupfer-Cylinder durch das sich darauf befestigende reducirte Kupfer, was doch schwerlich zu vermeiden sein dürfte, wenn es darauf ankäme, den Versuch längere Zeit fortzusetzen. Mul-

lins \*) wendet in einem ähnlich eingerichteten Apparate eine Lösung von Salmiak in 20 Theilen Wasser anstatt der Säure an, und erhält davon eine länger dauernde Wirkung. Cullan \*\*) hat eine Riesenbatterie von 20 Zink- und Kupfer-Paaren beschrieben, in welcher das Zink eine Quadratelle und das Kupfer doppelt so viel beträgt. Sie ist so bequem eingerichtet, dass man jedes Paar mit Leichtigkeit einzeln anwenden, oder eine beliebige Anzahl zu einem einzigen verbinden kann.

Mullins.

Cullan.

De la Rue \*\*\*) hat gezeigt, dass eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, ohne die eben angeführte Vorrichtung von Daniell, in Trogbatterien als Flüssigkeit angewandt, von ungewöhnlicher und lange dauernder Wirksamkeit ist, die so lange fortfährt, als noch Kupfer in der Lösung zurück ist, und selbst noch, wenn nur noch schwefelsaures Zinkoxyd übrig ist. Es fällt gewiss sogleich Kupfer auf das Zink, bevor die Batterie in Wirksamkeit kommt, aber dieses scheint die Kraft desselben nicht bedeutend zu verändern.

Schwefelsaure Kupferlösung als Flüssigkeit in der Säule.

Der von Becquerel beschriebene Apparat (Jahresb. 1837 S. 38.), worin ein elektrischer Strom durch Sättigung von Salpetersäure mit Kali entstehen sollte, ist von Mohr †) genauer untersucht worden. Mohr hat Faraday's Angabe, dass hierbei keine Elektrizität entstehe, vollkommen bestätigt gefunden. Dagegen zeigte sich bei

Becquerel's Apparat von Salpetersäure, Kali u. Platin, widerlegt.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 283.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. XI., 472.

\*\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 484.

†) Poggend. Ann. XXXIX., 129.

der Anwendung einer Salpetersäure, die vorher durch Kochen nicht von salpetriger Säure befreit worden war, in der Berührungsfläche des Kali's und der Säure eine Gasentwicklung, und dieses Gas war Stickoxydgas. Bei dieser Gelegenheit gab der Multiplicator einen sehr schwachen Strom zu erkennen. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Kali entstand nicht die geringste Spur eines elektrischen Stroms.

Zerstreuung  
der EE durch  
Spitzen.

Belli<sup>\*)</sup> hat zu zeigen gesucht, dass die negative Elektricität durch Spitzen weit stärker zerstreut werde, als die positive. Hierzu wandte Belli ein Quadrant- Elektrometer an, dessen Kugel 10'2" bedurfte, um von 20° auf 10° zu fallen, wenn der Conductor positiv elektrisch war, dieselbe Gradzahl aber auf 4'30" fiel, wenn er negativ elektrisch war, unter übrigens gleichen Umständen. Peltier<sup>\*\*</sup>) hat darzulegen gesucht, dass dieses gänzlich falschen Angaben des Quadrant- Elektrometers zugeschrieben werden kann, und sich daher auch niemals bei Coulomb's weit genaueren Versuchen zeigte. Um den Fehler bei Messungen von Tensionen zu vermeiden, hat er daher ein neues Elektrometer construirt und beschrieben, dessen Beschaffenheit ohne Figuren nicht deutlich gemacht werden kann, dessen Princip aber sehr sinnreich ist. Es besteht nämlich in einer dünnen leichten Kupfernadel, die an einem Ende ein kugelförmiges Gegengewicht von Gummilack hat, so dass deren Schwerpunkt nahe an die Kugel fällt. An diesem ist sie mittelst ei-

Peltier's  
Elektrome-  
ter.

<sup>\*)</sup> Bibliotheque Universelle de Geneve Sept. 1836, 152.  
<sup>\*\*</sup>) Ann. de Ch. et de Phys. LXII. 422.

nes polirten Stahlzapfens sehr leicht beweglich aufgehangen. Um ihr eine bestimmte Richtung zu geben, ist ihr ein feiner, schwach magnetisirter Stahldraht hinzugefügt. Bei Anstellung eines Versuchs wird sie so gestellt, dass die magnetische Kraft der Erde sie an den Körper zu halten strebt, dessen Tension gemessen werden soll, und welche dann durch die Anzahl von Graden ausgedrückt wird, um welche die Nadel von dem magnetischen Meridian des Ortes abweicht. Es versteht sich, dass man Nadeln von mehreren verschiedenen Graden von magnetischer Polarität, das heisst hier von verschieden starker Tensionskraft, anwenden kann.

Mehrere englische Naturforscher, und unter ihnen Faraday, haben die Flamme in Rücksicht ihres Vermögens, den elektrischen Strom zu leiten, so betrachtet, als sei sie nur erhitzte Luft, die die E. E. weit besser durchlasse, als bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dabei das von Erman entdeckte Vermögen derselben, für die positive Elektricität ein specifischer Leiter, und für die negative E. ein Isolator zu sein, in Betracht zu nehmen. Dieser Gegenstand ist von Andrews\*) wieder aufgenommen worden, welcher durch eine sehr interessante Reihe von Versuchen diese specifische Leitungskraft der Gasflamme, der Flamme von Alkohol und von Kohlen, nachgewiesen hat, welche Leitungskraft er dagegen gar nicht bei Luft fand, die so stark erhitzt war, dass Platindrähte darin glühend wurden. Ausserdem fand er, dass diese Eigenthümlichkeit im

Leitung vermögen der Flamme für den elektrischen Strom.

---

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 176.

Leitungsvermögen gleich stattfindet für Ströme, erregt durch Frictions-Elektricität, durch hydroelektrische oder durch magneto-elektrische Apparate.

Elektromagnetischer Multiplicator mit Gummilack und mit Caoutchouc überzogen.

Gurjon<sup>\*)</sup> hat versucht, den Draht in dem elektromagnetischen Multiplicator, anstatt mit Seide, mit einem Gummilack-Firniss zu überziehen, welches dem Zwecke sehr wohl entsprach; aber dabei nahm er einen besondern Umstand wahr, dass nämlich, wenn in einen solchen frisch mit Gummilack überzogenen Multiplicator eine Magnetnadel gesetzt wurde, ohne dass die Enden mit einander vereinigt waren, die Nadel das Vorhandensein eines sehr starken elektrischen Stroms zu erkennen gab, der sogleich verschwand, wenn die Enddrähte vereinigt wurden. Dieser Zustand dauerte 6 bis 8 Tage, worauf er ganz aufhörte, ohne wiederzukehren. Peltier versuchte, dieses aus der Oxydation auf der Oberfläche des Metalldrahts zu erklären, die so lange stattfinden sollte, so lange noch Alkohol in dem Firniss zurück wäre, und die durch Vereinigung der Drähte dadurch aufhöre, dass die durch die Oxydation getheilten EE Gelegenheit erhielten, ihr Gleichgewicht augenblicklich wiederherzustellen. Die Erklärung ist nicht befriedigend, und die Oxydation des Drahts, unter dem Firniss nach den ersten Augenblicken seines Aufstreichens nicht wahrscheinlich. Die richtige aber noch unbekannte Erklärung wird sicher ganz anders ausfallen. Mullins<sup>\*\*)</sup> empfiehlt für einen gleichen Zweck,

<sup>\*)</sup> Journ. de Chim. Med. 2 S. II., 557.

<sup>\*\*)</sup> L. and E. Phil. Mag. IX., 120.

nämlich als nicht leitende Bekleidung des Multiplikator-Drahts, einen Ueberzug durch Caoutchouc-Lösung, wodurch die Windungen des Drahts vollkommen isolirt werden, und der Draht seine Biegsamkeit behalte, ohne dass der Firniss abspringe oder sich ablöse.

Es ist lange bekannt gewesen, dass Metalle durch Reiben im isolirten Zustande elektrisch werden. Dieses Verhalten ist von De la Rive \*) untersucht worden, welcher unsere Kenntniss darüber durch eine Menge bestätigender Versuche in dieser Beziehung bereichert hat; dabei trifft aber auch eine solche Menge von sonderbaren Abweichungen ein, dass für die Art von EE, welche das Metall dabei annimmt, keine allgemeinen Gesetze hergeleitet werden können. In Betreff des vorhin erwähnten Versuchs von Volta mit Contacts EE, wirft De la Rive die Frage auf, „Rührt auch dies von Frictions-Elektricität her? Ich kann es,“ fügt er hinzu, „nicht behaupten, obgleich es wohl möglich wäre; durch Reiben zweier Metalle an einander kann man einen deutlichen elektrischen Strom hervorbringen, aber Elektricität im Tensions-Zustande habe ich dabei niemals entdecken können.“

Reibungs-  
Elektricität.

Magnus \*\*) hat verschiedene sehr interessante Versuche über den elektrischen Zustand angestellt, wo viel Eisen von einem Multiplikator umgeben, durch den man einen elektrischen Strom leitet, magnetisch polarisch wird. Aus Faraday's Versuchen über diesen Gegenstand ist es

Magneto-,  
elektrische  
und elektro-  
magnetische  
Erscheinun-  
gen.

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 506.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 417.

bekannt, dass in allen Gegenständen, die in die Nachbarschaft eines elektrischen Stroms kommen, das in ihnen enthaltene Elektricum auf eine solche Weise afficirt wird, dass es in Vertheilungszustand geräth, dessen Richtung der Richtung der Elektricitäten im Strom entgegengesetzt ist, was Faraday *durch Induction elektrisch* nennt. Wenn die Beschaffenheit des unter dem Einfluss von Induction sich befindenden Gegenstandes eine solche ist, dass kein eigentlicher Strom darin gebildet werden kann, so entsteht doch ein solcher, wenn der Inductions-Zustand, durch Aufhören seiner Ursache, verschwindet, und das Elektricum augenblicklich das Gleichgewicht wieder annimmt. Aus dieser Ursache wird in einer Person ein schwacher elektrischer Strom erregt, die sich in diesen Zustand von Induction versetzt hat, wenn er augenblicklich abgebrochen wird. Ueber die dabei vorgehenden Umstände hat Magnus sehr lehrreiche Beobachtungen mitgetheilt.

Man stelle sich vor, dass die Leitungsdrähte von einem grösseren hydro-elektrischen Paar zu zwei mit Quecksilber-gefüllten Schalen gehen, und dass ein so genannter Elektromagnet, von weichem Eisen, in Hufeisenform gebogen und auf die gewöhnliche Weise mit mehreren hundert Windungen von einem mit Seide umsponnenen Kupferdraht umwunden ist, durch Eintauchen seiner Enddrähte in die Schalen in leitende Verbindung mit dem hydro-elektrischen Paare gesetzt ist, so verwandelt sich das weiche Eisen in einen starken Magneten durch sogenannte Induction, was hier nichts anders sagen will, als dass es die, gegen den elektrischen Strom in dem Spiral rechtwink-

lige magnetische Polarität annimmt, welche eine von den Eigenschaften des elektrischen Stroms und davon unzertrennlich ist; und diese Polarität dauert so lange, als der Strom fortfährt, und hört auf, wenn dieser endigt. Magnus's Versuche gehen darauf hinaus, darzulegen, dass dieses Aufhören nicht augenblicklich ist, wie es geschehen müsste, wenn kein Eisen durch die Spirale ginge, sondern dass zum Zurückgehen in das Eisen eine bestimmbare Zeit nöthig sei, während welcher der Rückgang der magnetischen Polarität zu 0M einen elektrischen Strom in der Spirale erzeuge, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen den gehe, von dem das Eisen polarisch wurde. Dieses hat er nun auf folgende Weise bemerkbar gemacht. Wir setzen die Vorstellung von dem in Wirksamkeit befindlichen Elektromagneten fort. Eine Person fasst mit wohl befeuchteten Händen einen metallischen Leiter mit jeder Hand und berührt das Quecksilber; sie empfindet dabei nichts, weil die Ableitung des elektrischen Stroms von dem Paare, die sie verursachen kann, viel zu gering ist, um bemerklich zu sein. Wenn aber nun der eine Leitungsdraht von dem Paare aus dem Quecksilber aufgenommen wird, so ist der magnetisirende Strom geschlossen, und nun empfindet die Person ein Zucken in den Handgelenken von dem in entgegengesetzter Richtung gehenden Strom, der durch das Aufhören der magnetischen Polarität entsteht, wobei  $+M$  und  $-M$  in dem Eisen sich umkehren und in entgegengesetzter Richtung gehen, um 0M oder magnetische Indifferenz zu bilden. Nun setzen wir wieder den weggenommenen Draht ein und das Eisen wird



wieder polarisch. Jetzt wird ein Anker an den Elektromagnet gelegt. Dieser Anker hat gewöhnlich die Eigenschaft, nach der Unterbrechung des inducirenden Stroms haften zu bleiben, wenn er nicht zu schwer oder zu sehr belastet ist. Dieser Umstand kommt davon, dass der Anker einen grösseren oder kleineren Theil von der durch den Strom in dem Eisen hervorgebrachten Polarität zurückhält. Wir stellen uns nun vor, dass dieselbe Person, wie vorher, durch Eintauchen der gefassten Leiter in die Schalen, sich in leitende Gemeinschaft mit dem Elektromagnet stellt, und dass der eine Leitungsdraht des Paares aus dem Quecksilber herausgenommen wird. Auch nun empfindet sie einen elektrischen Schlag, aber schwächer, als das erste Mal, von der Polarität, welche, ungeachtet der Anhaftung des Ankers, zu OM zurückgeht und hierauf, wenn der Anker schnell weggenommen wird, empfindet sie noch einen Stoss, welcher von der Reduction der durch die Einwirkung des Ankers zurückgehaltenen Polarität zu OM entsteht. Dasselbe Phänomen hat Magnus dargelegt auch durch Einwirkung auf die Magnetnadel in einem Multiplicator, durch welchen der Strom von der einen Quecksilberschale zu dem einen Spiralende des Elektromagnets geleitet wird. Wird das andere Spiralende schnell von seiner Schale zu der ersteren geführt, so ist der Strom aus dem Paar unterbrochen und der Rückgangstrom erregt. Die Magnetnadel wirft sich sogleich herum und zeigt durch ihre verschieden grossen Oscillationen um den magnetischen Meridian, dass ein entgegengesetzt schnell abnehmender, und nach einigen Sekunden aufhö-

render Strom stattfindet, der durch den Gebrauch des Ankers auf gleiche Weise in zwei auf einander folgende Ströme in gleicher Richtung getheilt werden kann. Je feiner der Draht und je grösser die Anzahl der Windungen ist, desto länger dauert dieser Strom. Mit dicken Drähten und weniger Windungen kann, obgleich die Polarität scheinbar gleich gewesen ist, kein Zeitmoment bestimmt werden. Er hat jedoch Versuche angeführt, die zeigen, dass auch die Polarität des Eisens einer Zeit bedarf, um zurückzugehen, so dass es nicht bloß auf der Beschaffenheit des Spiraldrahts beruht. Magnus fand ferner, dass der Anker die Polarität des Eisens bedeutend vermehrt, dass aber diese Vermehrung nicht im Augenblick geschieht, sondern dass sie erst nach einigen Sekunden recht bemerkbar wird. Die Beobachtung, welche man gemacht hat, dass die, durch die Leitung des elektrischen Stroms in entgegengesetzter Richtung bewirkte augenblickliche Umkehrung der Pole die Tragkraft des Ankers nicht ändere, fand Magnus nicht bestätigt. Der Anker bleibt wohl sitzen, wenn er nicht zu schwer ist, bis die umgekehrte Polarität eingetreten ist, aber er fällt, mit einem sehr geringen Theil der Last, die er trägt, während des fortdauernden Stroms ab. Der Einfluss von andern Magneten und von Eisen auf Elektromagnete vermehrt auf dieselbe Weise, wie der Anker, die Polarität. Wird während des Stroms der Anker an den Elektromagnet gelegt, so zeigt eine mit dem Multiplikator in Verbindung befindliche Nadel eine augenblicklich eintretende Verminderung der Inten-

sität des Stroms, der nach einigen Augenblicken seine frühere Stärke wieder erhält.

Magneto-  
elektrische  
Apparate.

Saxton\*) hat einen magneto-elektrischen Apparat beschrieben, woran Clarke und Ritchie\*\*) später einige Veränderungen gemacht haben. Er gleicht dem von Pixii, aber hier rotirt der Elektromagnet, und der Magnet steht unbeweglich. Man bringt damit Zersetzungen, Schläge, Funken, Glühungen, Schmelzen des Platindrahts u. s. w. hervor, ganz so, wie mit den hydrö-elektrischen Apparaten, bloss durch elektrische Ströme, die während der Rotation des mit Spiralen umwundenen Eisens durch den beständig umwechselnden Hin- und Herlauf der magnetischen Polarität erregt werden. Personen, die diesen Apparat in Wirksamkeit gesehen haben, beschreiben mir seine Wirkungen als Erstaunen erregend.

Elektrische  
Funken von  
Raja Torpe-  
do.

Versuche über die Elektrizität des elektrischen Rochen, Raja Torpedo\*\*\*), sind angestellt worden von Linari, Matteuci und Colladon. Linari versuchte Funken bei den Schlägen zu erhalten, und erhielt sie wirklich, wenn er sich eines Elektromagneten bediente, durch dessen Spiral der Fisch sich entladete, während durch abwechselndes Eintauchen des Drahts in Quecksilber die Kette abwechselnd geöffnet und geschlossen wurde. Matteuci erhielt dasselbe Resultat, fand aber, dass diese Funken bei dem Ausziehen des Drahts von dem Rückschlag von der Destruc-

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 401.

\*\*) Poggend. Ann. XXXIX., 404, 406.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXV., 291. XXXIX., 411.

tion der magnetischen Polarität kamen. Direct konnte von dem Fisch kein Funken erhalten werden. Chemische Zersetzungen in Flüssigkeiten glückten. Colladon erhielt von demselben Fisch 78 Schläge innerhalb 2 Minuten, 24 auf die erste halbe Minute, 22 auf die andere halbe, 19 auf die dritte, und 13 auf die vierte halbe Minute. Eine Wirkung auf das Goldblatt-Elektrometer konnte er eben so wenig, wie vor ihm Gay-Lussac und v. Humboldt, hervorbringen. Reizung des Gehirns des Fisches brachte äusserst heftige Schläge hervor. Er bemerkte, dass die Schläge zwischen unsymmetrischen Theilen des Bauchs und des Rückens gehen, niemals zwischen zwei symmetrischen Theilen. Matteucci gibt folgende Resultate seiner Versuche an: 1) Man erhält Schläge vom Zitterrochen, wenn man auch die Haut des elektrischen Organs fortgenommen, ja selbst wenn man Schichten von dem elektrischen Organ abgeschnitten hat. 2) Wenn der Zitterrochen sich nicht mehr ausladet, kann keine Spur von EE an dem Fisch mehr entdeckt werden. 3) Die Intensität des Schlages nimmt in dem Maasse ab, als man die Zahl der Nervenfasern, welche zum elektrischen Organ führen, vermindert. 4) Der Schlag geht immer in der Richtung, dass die positive Elektricität von dem Rücken zum Bauch geht. 5) Gibt man dem Fisch ein Morphinsalz ein, so gibt er ungewöhnlich starke Schläge, wobei er convulsivische Bewegungen bekommt. 6) Reizung des Gehirns gibt ausserordentlich starke Schläge, aber ihre Richtung folgt nicht mehr einer gewissen Regel. v. Humboldt \*) hält dafür, dass diese

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 241.

Versuche mit weit grösserer Genauigkeit wiederholt werden müssen. Er hat zu veranlassen gesucht, dass eine Anzahl lebender Exemplare von *Gymnotus electricus* durch englische Seefahrer vom südlichen Amerika mitgebracht werden mögen. Er erwähnt dabei John Davy's Versuche, welcher zu finden glaubte, dass der Raja durch Salzwasser, auch in Entfernung seine Schläge mittheilen könne, und führt Norderling's Angabe an, welcher einen 27 Zoll langen *Gymnotus* nach Stockholm mitbrachte, den er 4 Monate am Leben erhielt, und der, wenn er sehr hungrig war, andere lebende Fische durch Schläge aus der Ferne tödtete, und sich selten in seinem Urtheile täuschte, um den elektrischen Schlag nach der Grösse und Entfernung der Beute abzumessen. Eine Erforschung dieser interessanten Verhältnisse ist von grosser wissenschaftlicher Wichtigkeit. Wenn die ankommenden Fische in die Hände hinreichend geschickter Forscher gelangen, so können schöne Resultate gewonnen werden. Die Erfahrung unseres Landmannes in allen Ehren, scheint es doch nicht wahrscheinlich, dass der Fisch den Gang des elektrischen Stroms ausserhalb den Grenzen seines eignen Körpers bestimmt; hier mag er wohl die beiden entgegengesetzten Punkte, von welchen der Schlag ausgeht, bestimmen können, das Uebrige aber muss auf der kürzesten und besten Leitung beruhen.

Erdmagnetismus.

Fuss \*) hat die Aufzeichnungen der magnetischen Declinationen im nördlichen Asien für die Jahre 1735, 1785 und 1835 verglichen. Das all-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 481.

gemeine Resultat davon ist, dass die Zunahme der östlichen Abweichung ganz analog bis 1835 gegangen ist, mit dem Unterschiede, dass sie in den nördlicheren Zonen nahe bis zur Hälfte gegen früher abgenommen hat.

Kupffer \*) hat über die Variationen der magnetischen Intensität zu Petersburg Untersuchungen angestellt. Es scheint daraus zu folgen, dass, so oft unregelmässige Bewegungen in der Magnetnadel eintreten, die Intensität zunimmt, wenn die Declination zunimmt; bei der täglichen regelmässigen Variation findet aber das Umgekehrte statt, die Intensität ist am grössten, wenn die Declination am geringsten ist. Diese täglichen regelmässigen Variationen in der Stellung der Magnetnadel können also nicht aus einer periodischen Veränderung der Lage des Erdmagnetismus erklärt werden; denn dann müsste es sich umgekehrt verhalten.

Erman \*\*) d. J. und Herter haben die Abnahme in der westlichen Declination der Magnetnadel zu Königsberg, vom 30. April 1828 bis zum 11. August 1834, zu 44' bestimmt.

Simonoff \*\*\*) hat die Hypothese aufgestellt, dass die Licht-Atmosphäre der Sonne von der selben Art sei, wie das Nordlicht der Erde, woraus dann folgen würde, dass auch die Sonne magnetisch wäre und magnetische Pole habe. (Das letztere ist nicht unwahrscheinlich, wenn auch das erstere für jetzt wenig Wahrscheinlichkeit hat).

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 225, 417.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 522.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 526.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Das Sonnenlicht muss also, sagt er, wie das Nordlicht auf die Magnetnadel wirken, und diese Einwirkung muss drei Perioden haben. Die erste derselben muss dem täglichen Gang der Sonne in Bezug auf den Horizont des Beobachtungsortes folgen und 24 Stunden dauern; die zweite muss von der Lage der Sonne in Bezug auf den Aequator abhängen und ein Jahr dauern, und die dritte muss hervorgehen aus der Neigung der Magnetaxe der Sonne gegen die Rotationsaxe derselben und gleich sein der scheinbaren Umdrehungsdauer der Sonne, d. h. 27 Tage. Die beiden ersteren Perioden sind durch Beobachtungen erwiesen, er hat nun auch die dritte durch Beobachtungen zu rechtfertigen gesucht. Die von ihm angeführte Beobachtungs-Anzahl, vom 3. Oct. bis zum 2. Nov. 1835, wobei das Minimum der Abweichung auf den 5. und 18. Oct. und 1. Nov., und das Maximum auf den 11. und 24. Oct. fiel, ist noch zu klein, um den Werth dieser Idee beurtheilen zu können, die, wenn sie begründet wäre, für die Kenntniss des relativen Einflusses der Weltkörper auf einander von grossem Gewicht sein würde. Inzwischen scheint der hier angeführte Cyclus nichts zu beweisen, weil der Einfluss, welchen der magnetische rotirende Sonnenpol auf den der Erde ausübt, am grössten sein müsste, wenn der Pol auf der östlichen oder westlichen Seite vom Rotationspole ist, und, wenn er nach Westen die grösste Abweichung bewirkte, nach Osten die kleinste bewirken müsste, und also zwischen dem Minimum und Maximum nicht  $6\frac{1}{2}$ , sondern  $13\frac{1}{2}$  Tage vergehen müssten.

Rudge \*) hat aus der in der Mitte des 17. Jahrhunderts in der Südsee gemachten Entdeckungsreise des holländischen Seefahrers Abel Tasman, eine am 22. Nov. 1642 gemachte Beobachtung hervorgehoben, zu welcher Zeit dieser unter dem  $43^{\circ}$  Breite und  $160^{\circ}$  Länge von Paris fand, dass die horizontale Magnetnadel keine Art von dirigirender Kraft besass; nachdem sie an den Tagen vorher eine abnehmende westliche Abweichung gehabt hatte, bekam sie, nachdem dieser Punct passirt war, eine östliche zunehmende. Tasman leitete das Phänomen von Eisenerzlager ab. Rudge macht darauf aufmerksam, dass hierin vielleicht ein Wink über die Lage des südlichen Magnetpols oder wenigstens die Lage eines der südlichen Pole, (nach Hansteens Ansicht) liege, welche Lage von Euler für das Jahr 1757 zu  $58^{\circ}$  südlicher Breite und  $158^{\circ}$  Länge, westlich vom Pik von Teneriffa, berechnet wurde.

Vermuthung  
über die  
Lage des  
magnetischen  
Südpols.

Die Dampfschiffs-Compagnie zu Dublin hat ein Dampfboot von geschmiedetem Eisen bauen lassen, auf welchem die englische Admiralität Versuche über die Anwendbarkeit des Compasses hat anstellen lassen. \*\*) Die Resultate davon sind  
1) der Compass kann auf einem Fahrzeuge von Eisen nicht auf demselben Platz stehen, welchen er auf einem gewöhnlichen Fahrzeuge einnimmt.  
2) Kann er nicht unter dem Verdeck stehen, auch nicht auf dem Verdeck, oder im Niveau mit einer Stange von Eisen, oder sonst etwas von Eisen, nicht an einem der Enden des Schiffes. Der

Verhalten  
des Compasses  
auf Fahrzeugen  
von Eisen.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 104.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 547.



beste Platz war 13 bis 20 Fuss über dem Halberdeck in einer Entfernung vom hinteren Theile des Schiffs, die  $\frac{1}{4}$  von der Länge des Schiffs betrug. Da wies der Compass so, dass er von dem richtigen Verhalten nicht mehr abwich, als auf Kriegsschiffen im Allgemeinen der Fall zu sein pflegt.

*Allgemeine  
physische  
Verhältnisse.  
Haarröhr-  
chenkraft.*

Challis \*) hat über die Erscheinungen der Capillar-Attraction eine Berechnung angestellt, mit besonderer Rücksicht auf Link's Versuche (Jahresb. 1835. S. 76.), aus welchen er das Resultat ableitet, dass das Aufsteigen in feinen Zwischenräumen und Haarröhrchen nicht allein auf der Molecular-Attraction der Flüssigkeit beruhe, sondern von allen Umständen afficirt werde, welche die Form ihrer Oberfläche nahe an dem festen Körper ändern können, und besonders von dem Grade und der Weise, in welcher der feste Körper von der Flüssigkeit benetzt wird, und diese Umstände erklären die verschiedenen Resultate, welche von verschiedenen Naturforschern erhalten worden sind. Mit Anwendung derselben Schlussfolgerungen, worauf sich diese Berechnung gründet, hat er die Erscheinung zu erklären versucht, dass, wenn ein Tropfen Olivenöl auf reines Wasser getropft wird, er sich auf der Oberfläche ausbreitet, dass aber, wenn noch einer darauf gebracht wird, sich dieser nicht darauf ausbreitet, und der erstere sich allmählig wieder zu einem Tropfen zusammenzieht.

Eine weit wichtigere Arbeit über denselben Gegenstand ist von Frankenheim \*\*) ausgeführt

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 93, 288.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 409.

worden. Seine Versuche hat er in einer, im Anfange von 1835 besonders heraus gegebenen Arbeit mitgetheilt: *Die Lehre von der Cohäsion, umfassend die Elasticität der Gase, die Elasticität und Cohärenz der Flüssigkeiten und festen Körper, und die Krystallkunde*, woraus von ihm ein Auszug in Poggendorff's Annalen gegeben worden ist. Die Kraft, womit eine Flüssigkeit die Theilchen derselben, an einem festen Körper haftenden Flüssigkeit anzieht, überhaupt diese Art von Anziehung zwischen homogenen Stoffen, nennt er *Synaphie*. Die Schwierigkeit, diese richtig zu bestimmen, und die Umstände, welche ihr hinderlich sind, so wie auch die Mittel, diese zu vermeiden, oder die Unmöglichkeit, sie zu vermeiden, hat er nachgewiesen, und äussert selbst, dass viele von seinen Resultaten nur Approximationen werden konnten. Er hat eine grosse Reihe von Versuchen angestellt mit Wasser, Säuren unorganischen und organischen Ursprungs, Salzen, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen, u. s. w., aufgestellt in Tabellenform, aber zur Mittheilung hier zu weitläufig. Von allen diesen hat das Wasser die grösste Synaphie, 15,30, und Zinnchlorid die niedrigste, 2,5. Zwischen Wasser und der diesem am nächsten stehenden Flüssigkeit ist ein grosser Abstand. Lösungen in Wasser haben eine um so grössere Synaphie, je mehr Wasser sie enthalten. Alkohol von 0,810 specif. Gewicht hat nur 5,83, Mandelöl 6,9, Terpenthinöl 6,71. Im Allgemeinen ist die Uebereinstimmung, dass ein grösseres Atomgewicht, oder grösseres specif. Gewicht in Gasform von einer damit im Verhältniss stehenden niedrigeren Synaphie begleitet ist. So will es auch

scheinen, als wenn ein geringes Lichtbrechungsvermögen von einer hohen Synaphie begleitet werde, und umgekehrt. Ueber die Ursache der Eigenschaft der Körper benetzt zu werden, oder dessen, was hier Synaphie genannt worden ist, sind auch von Degen\*) Versuche angestellt worden. Er fand, dass die Netzbarkeit durch Liegen an der Luft zerstört, und durch Glühen solcher Körper, die davon nicht verändert werden, wieder hergestellt wird. Durch einige Tage langes Liegen an der Luft verlieren sie sie wieder. Durch Reiben mit [andern], auch völlig reinen Körpern wird sie zerstört. Ein eben geglühetes Glasrohr, womit man ein eben geglühetes Silberblech polirt, zerstört die Synaphie des Silberblechs. Degen schreibt diesen Umstand einer Schicht auf die Fläche des Metalls verdichteter Luft zu; gegen diese Supposition fand er aber, dass die Synaphie im luftleeren Raume nicht wiederkehrt. Degen's Versuche verdienen Aufmerksamkeit, wenn auch die Ursache des von ihm beobachteten Mangels der Netzbarkeit, durch Liegen an der Luft, dadurch nicht als ausgemittelt betrachtet werden kann.

Flüssigbleiben der Körper unter ihrem Schmelzpunkt.

Ueber die Eigenschaft der Körper, sich unter dem Schmelzpunkte flüssig zu erhalten, und über die der Lösungen, das, was darin bei höherer Temperatur gelöst worden, nicht abzusetzen, hat Frankenheim\*\*) ebenfalls verschiedene Beobachtungen mitgetheilt, die jedoch keine neuen Facta enthalten, weshalb ich sie übergehe. Als Resultat seiner Versuche hält er sich überzeugt, dass

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 449.

\*\*) Poggend. Ann. XXXIX., 276.

das, was wir Wasser-Dunst nennen, nicht, wie man allgemein vorgibt, aus Bläschen bestehe, sondern dass es microscopische Tröpfchen seien.

Frankenheim \*) hat ferner einige recht interessante Beobachtungen über Krystallbildung beschrieben. Diese Untersuchungen waren microscopische, und wurden mit Tropfen von Auflösungen angestellt, sind aber doch von der Natur, weit positivere Resultate zu geben, als man von mehr im Grossen angestellten Beobachtungen erhalten kann. Er bediente sich dabei eines zusammengesetzten Microscops, dessen Oculartheil sowohl als ganzes Rohr mit einer Micrometer-Schraube um seine Axe gedreht werden kann, und welches mit einem getheilten Kreise versehen ist; der Oculartheil hat einen festsitzenden Nonius. In dem Rohr befindet sich ein Haarkreuz. Man misst die Winkel der Salze damit so, dass der Winkel gerade unter das Kreuz und dessen einer Schenkel längs einem der Haare eingepasst wird. Dreht man das Microscop, bis der andere Schenkel unter dem nächsten Haar liegt, so kann man die Grösse des Winkels auf der Theilung ablesen. Die Beobachtungen geschahen auf die Weise, dass ein Tropfen der Salzlösung auf den Objectivträger gegeben und die Krystallisation im Werden betrachtet wurde. Dabei geschieht es gewöhnlich, dass der grösste Theil des Wassers abdunstet, und hierauf der Rückstand auf einmal in einer angesammelten Masse regelmässiger Krystalle anschiesst. Er bestätigte dabei Ehrenberg's Beobachtung (Jahresb. 1837 S. 134.) dass Koch-

Krystallbildung.

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 516, 637.

salz noch bei  $+15^{\circ}$  zuerst als Hydrat anschiesst, und dass die Würfel dann aus den Rhomboëdern gebildet werden. Wenn ein Salz auf Glas anschiesst, so ist die Fläche der Krystalle mit welcher sie sich gegen das Glas legen, bei allen Krystallen constant, welche Lage oder Neigung das Glas auch haben mag; die Axen der Krystalle aber werden unter sich nicht parallel, sondern wenden sich nach allen Richtungen; die Beschaffenheit der Oberfläche wirkt nicht darauf, sie kann Glas, Porcellan, Firniss-Ueberzug, u. s. w., sein; krystallisirt aber eine Gypslösung auf einer eben gespaltenen Lamelle von Gyps, so werden alle Krystallisationsaxen parallel mit der Axe in der Gyps-Lamelle, und die neuen Krystalle wachsen fest an, und bilden eine Fortsetzung des Gypses in der Lamelle. Ist dagegen die Gypsfläche mit der Hand berührt, oder auf irgend eine Weise beschmutzt worden, so wirkt sie wie das Glas, und bestimmt nicht mehr die Lage der neuen Krystalle. Lässt man ein Salz auf einem andern, damit isomorphen krystallisiren, welches aber von ganz anderer Art ist, z. B. salpetersaures Natron auf Kalkspath, so findet wohl in vielen Fällen eine parallele Stellung statt, aber nicht in allen, und bisweilen in keinem. Unter den Substanzen, deren Krystallisation Frankenheim beobachtete, befand sich auch Kieselerde. Die aus Fluorsilicium mit Wasser gefällte ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser, und noch mehr in Salzsäure löslich. Betrachtet man ihre Lösung während der Verdunstung, so sieht man ein Hydrat von Kieselerde in Würfeln anschiessen; werden diese Krystalle trocken, so werden sie unlöslich.

Frankenheim glaubt, dass sie ihr Wasser behalten, welches vielleicht ein Atom ausmacht. Diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

Im Jahresbericht 1835 S. 184. führte ich einige Ideen von Fuchs an über krystallisirte und formlose Kieselerde (Quarz und Opal), bei denen sich verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, und die ich daselbst als den beiden isomerischen Modificationen, unter denen die Kieselerde gleich Verbindungen von Zinn, Tantal, Titan, Tellur, u. s. w., bekannt ist, angehörend darstellte. Fuchs hat auf Veranlassung dieser Bemerkung den Gegenstand von Neuem aufgenommen. Dies wäre, sagt er, seine Meinung nicht gewesen. Ueber Amorphismus sei bei allen Verhandlungen über die Isomerie niemals die Rede gewesen, und daran hätte er bei seiner Entwicklung der Ansicht über Amorphismus nie gedacht. Es bekümmere ihn wenig, ob von isomerischen Modificationen beide krystallisirt oder die eine krystallisirt und die andere amorph vorkomme. Der Amorphismus, fügt er hinzu, kann nicht unter den Isomerismus gebracht werden; eher will es scheinen, als werde sich dieser zum Theil in Amorphismus und Krystallismus auflösen.

Amorphismus und Krystallismus.

Um seine Meinung zu verdeutlichen, führt Fuchs an, könne sie in folgenden zwei Sätzen ausgedrückt werden:

„1) Bei festen Körpern müssen zwei Zustände unterschieden werden, der krystallinische und der amorphe; diese Unterscheidung gründet sich auf eigenthümliche physische Eigenschaften, durch welche ein jeder dieser Zustände characterisirt wird.

so diese zwei chemisch verschiedenen Zustände der Kieselerde schon bei ihrem Radical hervorgebracht werden können, so müssen sie nicht in dem ungleichen Zustande, dem krystallisirten oder amorphen, seines Oxyds begründet sein, sondern es gründet sich diese Verschiedenheit in der Form, gleichwie die übrigen Verschiedenheiten, auf eine primitive Verschiedenheit in dem Zustande des Radicals. In der Abhandlung, worin ich die Grundzüge des Begriffs von Isomerie entwarf, habe ich auf diese Umstände aufmerksam gemacht. \*)

Fuchs hat zum Beweise seines Satzes das Beispiel des geschmolzenen Granats angeführt, welcher mit Salzsäure gelatinirt, während der nicht geschmolzene es nicht thut. Dieser Versuch beweist unbestreitbar, dass sich die Kieselsäure in dem ungeschmolzenen in einem anderen Zustande befindet, als in dem geschmolzenen. Aber er beweist nicht, dass dieses auf dem formlosen Zustand des geschmolzenen Granats beruhe, es müssten denn alle Silicate, woraus die Kieselsäure gelatinirt erhalten wird, amorphe seien. Die ganze Klasse der Zeolithe gelatinirt mit Säuren. Diese würden also *amorphische Kieselsäure krystallisirt* enthalten. Der Labrador gelatinirt, der Peridot auch, beide sind krystallisirt und wasserfrei. Der Feldspath und Amphigen werden nicht angegriffen. Es ist offenbar, dass diese verschiedenen Zustände mit bestimmter Krystallform verbunden sind, und dass die Ursache des Unterschiedes nicht in der Formlosigkeit gesucht werden kann.

---

\*) Kongl. Vet. Acad. Handlingar 1830, p. 73.

Fuchs sagt, dass diese zwei ungleichen Zustände bis jetzt unerklärt geblieben seien. Dieses ist vollkommen richtig, und bleibt es auch noch nach der Frage über Krystallismus und Amorphismus. Er fügt hinzu, „es ist dabei wohl die Rede von einer *Umlegung der Atome* gewesen, aber dies kann wohl nicht im Ernst für eine Erklärung ausgegeben werden. Man kann sich dabei nur eine solche Veränderung in der Lage denken, wie wir sie in gröberer Form bei Zwillings-Krystallen beobachten; aber eine solche Veränderung veranlasst keine qualitative Verschiedenheit bei den Körpern, weil die Umlegung ein mechanischer und nicht ein chemischer Process ist.“

Die Idee über die *Umlegung der Atome* wurde von mir in der eben erwähnten Abhandlung geäußert. Ich bedauere, von einem so ausgezeichneten Naturforscher, wie Fuchs, missverstanden zu sein. Aber ich habe diese Idee wirklich im vollen Ernste geäußert, als einen Weg, eine Ursache der Isomerie bei mehrfach zusammengesetzten Körpern einzusehen. Dabei habe ich gerade das durchaus nicht gedacht, was Fuchs für das einzige hält, was sich dabei denken lässt. Die Frage war, sich eine Vorstellung darüber zu machen, wie es zugehen könne, dass Körper, die aus 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff zusammengesetzt sind (Weinsäure und Traubensäure), ungleiche chemische Eigenschaften haben können. Meine Vorstellung war, dass die Ordnung, in welcher die einfachen Atome, z. B. des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dem Radicale zusammengelegt sind, dazu beitragen könnte, den Verbindungen verschiedene





an. Von diesen Betrachtungen kommt Fuchs zu Ideen über die Natur von Kalium und Natrium, über deren amorphischen Zustand und daraus folgender nicht metallischer Natur, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

L. A. Buchner\*) hat, als Beantwortung einer von der philosophischen Facultät in München aufgestellten Preisfrage, die Frage über isomerische Körper behandelt. Die Arbeit ist von einigen Analysen von phosphorsauren Salzen, Harzen und weinsauren Salzen begleitet. Das theoretische Resultat, wozu er gekommen, ist, dass man Verschiedenes als isomerisch angesehen habe, was es nicht sei, z. B. die Phosphorsäuren, Zinnoxid, Zirkonerde, u. s. w., bei denen die Verschiedenheit nur in einem ungleichen Wassergehalte liege; darin stimmt er also mit Graham überein, und hat, gleich diesem, vergessen, dass diese ungleiche Capacität für Wasser und in Folge davon auch für Basen, ebenfalls eine Ursache haben müsse, begründet in ungleichen Zuständen bei dem Körper, der sich mit bestimmt ungleichen Wassermengen verbinde. Uebrigens nimmt er Fuchs's Satz, über Ungleichheit nach amorphem Zustand, an und glaubt, dass, wenn ein Körper feste Form annimmt, und die Krystallisationskraft das eine Mal wirke und das andere Mal nicht, Körper von nicht bloss verschiedener äusserer Form, sondern auch von verschiedenen Eigenschaften entstünden, welche Verschiedenheiten alle wieder verschwinden müssten, so bald der

---

\*) Betrachtungen über die isomerischen Körper, so wie über die Ursachen der Isomerie. Nürnberg 1836.

Körper aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand überginge. Er gibt jedoch zu, dass ein- und zweifach-tribensäures und zweifach-weinsäures Antimon, ungeachtet beide krystallisirt, doch verschieden sind, so wie auch dasselbe mit den beiden Formen des Antimonoxyds der Fall sei, und erklärt dabei endlich, er sei der Meinung, dass dies auf einem in das Wesen der Materie eingreifenden *dynamischen Process* beruhe, was, mir vorkommt, eben so viel heisst, als es ganz unerklärt zu lassen.

*Aërostatik.*  
Einfluss der  
Barometer-  
höhe auf das  
Niveau des  
Meers.

Hier in Stockholm ist es ein von dem Vögel im Allgemeinen beobachteter Umstand, dass, wenn das Wasser in dem Hafen, der ein Busen von der Ostsee ist, niedrig steht, so dass das Wasser in das Landsees, des Mälaren, welcher mit der Höhe der Ostsee fast gleiches Niveau hat, keinen Abfluss hat, die Luft klar und trocken wird, und, wenn sich das Verhältniss ändert, so dass das Ostseewasser in den Mälarsee fliesst, so wird ein Sturm oder Regen habe oder im Kurzen bekommen. Diester Gegenstand wurde von N. G. S. tén in Untersuchung gezogen, der, nachdem er es bestätigt hatte, in der K. V. Acad. Handl. für 1806 S. 77. die Erklärung darüber gab, dass, wenn der Barometerstand, d. h. der Luftdruck über diesem Theil der Ostsee niedrig, über einem anderen Theil aber höher sei, das Gleichgewicht im Druck durch das Wasser schneller erreicht werde, als durch die Luft, aus dem Grunde, weil die letztere nicht einem höheren Druck entgegengeben könne, sondern hinwegfliessen müsse; während dagegen die Elasticität der Luft bewirkt, dass das Gleichgewicht auf diesem Wege schneller

langsam wiederhergestellt werde, da aneinander liegende Lufttheile von ungleichem Druck einen so geringen Unterschied im Druck haben könnten, dass er beinahe unmerklich sei, wiewohl die Summe des Unterschiedes auf mehrere Meilen entfernten Puncten sehr bedeutend werden könnte. Die Wasseroberfläche wird dann niedriger unter dem höheren, und höher unter dem niedrigeren Luftdruck, und es wird also eine Tendenz zum Gleichgewicht hervorgebracht. Diese Ideen von Schultén, wiewohl bei uns gut bekannt, haben doch in anderen Ländern nicht die Aufmerksamkeit erhalten, welche sie verdienen. Neuerlich haben sie von Daussy \*) eine Bestätigung erhalten, welcher, unbekannt mit Schultén's Arbeit, auf der höchsten Höhe der Meeresfläche während der Eluth Beobachtungen zu Lorient gemacht hat, die er, begleitet von Barometer - Aufzeichnungen, publicirt hat, und welche auf das vollständigste dieses Verhältniss darlegen. Ich halte es für überflüssig, die Einzelheiten der Beobachtungen anzuführen.

Ueber die Ausdehnung der Luft durch Wärme sind der Akademie wichtige Untersuchungen von Rudberg mitgetheilt worden. Dieser Gegenstand ist von Mehreren bearbeitet worden, nemlich von Dalton, Gay-Lussac, Dulong und Petit. Dalton fand bei seinen Versuchen, dass die Luft zwischen  $0^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  um 0,376 ihres Volums bei  $0^{\circ}$  ausgedehnt werde, Gay-Lussac fand 0,375. Dulong's und Petit's Versuche bestätigten Gay-Lussac's Resultat. Rud-

Ausdehnung  
der Luft  
durch  
Wärme.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 304.

Berzelius Jahres - Bericht XVII.

berg hat diese Versuche unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaasregeln, die der gegenwärtige Standpunct der Wissenschaft darbietet, wiederholt. Seine Methode besteht der Hauptsache nach in Folgendem: eine mit einer Capillarröhre versehene Glaskugel, deren Inhalt aus dem Gewicht von Quecksilber, womit sie bei einer bestimmten Temperatur gefüllt wird, bekannt ist, wird mit wasserfreier Luft gefüllt, darauf diese Luft bis zum Siedepuncte des Wassers erhitzt, aber so dass sie frei ausströmen kann, der Druck des Gases im Innern also mit dem der Atmosphäre im Gleichgewicht steht, und die Kugel in dieser Temperatur so lange erhalten, dass über die Gleichförmigkeit der Temperatur in der Kugel kein Zweifel mehr obwalten kann. Darauf wird die Röhre in Quecksilber gesenkt, in eine Temperatur von  $0^{\circ}$  gebracht, bis sie diese Temperatur angenommen, und der Raum sich also mit der Quantität Quecksilber gefüllt hat, welche durch die Verminderung des Luftvolums in die Kugel einfließen kann. Dann wird mit gehöriger Genauigkeit der Unterschied des Standes des Quecksilbers in und ausserhalb der Kugel gemessen, darauf die Correction für diesen Pressions-Unterschied gemacht, alle Versuche zu einerlei Barometerdruck bei  $0^{\circ}$  reducirt, und die Correction für den Einfluss des Barometers auf den Kochpunct, und für die Ausdehnung des Glases gemacht. Folgende sind die Resultate von neun Versuchen:

Ausdehnung von 0° bis 100°  
von einem Volum = 1 bei 0°

Temperatur der Luft, wenn die  
Kugel im Wasserdampf stand.

Temperatur der Luft, als die  
Spitze verschlossen wurde.

Höhen - Unterschied zwischen  
dem Quecksilber in der Kugel  
und in der Wanne.

0°, als die Spitze der Röhre der  
Kugel unter Quecksilber ver-  
schlossen wurde.

Barometerhöhe, reducirt auf  
0°, als die Luft bei dem Einren-  
ken in Wasserdampf ausgetrie-  
ben wurde.

Gewicht des Quecksilbers,  
welches den Theil der Kugel  
füllte, den die Luft bei 0° ein-  
nahm.

Gewicht des Quecksilbers,  
welches die ganze Kugel bei  
0° füllte.

Kugel Nr.

	G.	G.	Cm.	Cm.		
1.	166,6891	133,1409	76,528	74,277	0°,0	10
2.	173,4132	131,7215	76,362	77,584	0°,0	10
3.	183,4963	143,2124	75,702	75,965	0°,0	10
4.	154,2360	120,6356	77,230	75,910	0°,0	10
5.	174,6862	134,9676	77,983	77,748	0°,0	10
6.	187,4650	144,9009	76,444	76,474	0°,0	10
7.	184,4872	146,6123	75,811	75,342	0°,0	10
8.	198,8099	172,7273	76,442	76,271	0°,0	10
9.	191,1037	178,9558	75,779	76,103	0°,0	10

Die Ausdehnung des Glases beträgt für jeden Grad des 100theiligen Thermometers = 0,0000228. Das Mittel - Resultat von den neun vorhergehenden, von einander ganz unabhängigen Versuchen wird = 0,3646. Da man zunächst vermuthen konnte, dass die Ursache des Unterschiedes zwischen diesem und Gay-Lussac's Resultate in dem Widerstande liege, welchen das Quecksilber bei dem Aufsteigen in der feinen Röhre erleiden könnte, so wandte er, wie die Tabelle ausweist, Röhren von bedeutend verschiedener Länge an, so, dass der Höhen - Unterschied zwischen dem Quecksilber in und ausserhalb der Kugel von 3,5 bis zu 16,65 Centimeter variierte. Dessen ungeachtet sind die Resultate gleich. Ausserdem fand er, dass

die Capillar-Depression  $= 0$  ist, d. h. wenn das Quecksilber in die Kugel gekommen ist, fliesst dasselbe mit grosser Leichtigkeit durch die Röhre ein und aus. Fügt man hinzu, dass die Barometerhöhen während der Versuche von 77,98 bis zu 74,27 variirten, und die Temperaturen, bei welchen die Luft ausgetrieben wurde, von  $99^{\circ},89$  bis  $100^{\circ},73$ , so scheint die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten für die Richtigkeit des Mittelwerths von 0,3646 der vorgehenden Versuche zu sprechen. Durch feinere Beobachtungen, nämlich solchen, die mit feineren Instrumenten angestellt worden, hält er es für möglich, alle 4 Zahlen sicher zu bestimmen. Eine unmittelbare Folge des vorstehenden Werths 0,3646, anstatt 0,3750, ist:

1) dass die grosse Differenz, welche Dulong und Petit zwischen dem Quecksilber- und Luft-Thermometer angegeben haben, nicht stattfindet, weil, wenn 36,46 Procent Ausdehnung wirklich  $100^{\circ},00$  entspricht, so müssten 37,5 entsprechen  $= 102^{\circ},85$ ; ferner 2.37,5 nicht  $200^{\circ},00$  sondern  $205^{\circ},70$ , und 3.37,5 nicht  $300^{\circ},00$  sondern  $308^{\circ},56$  entsprechen. Da nun Dulong und Petit  $300^{\circ},00$  am Luftthermometer (d. i. 3.37,5)  $307^{\circ},7$  am Quecksilberthermometer entsprechend fanden, so wird, wenn die Ausdehnung zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ} = 0,3646$  ist, das Verhältniss ein solches, dass  $308^{\circ},56$  am Luftthermometer  $307^{\circ},7$  am Quecksilberthermometer entsprechen, und dass die Differenz also  $+0^{\circ},8$ , anstatt  $-7^{\circ},7$ , wird.

2) Dass die Verhältnisse zwischen z. B. der Temperatur und der Elasticität des Wasserdampfs

u. s. w. ganz anders ausfallen, als sie jetzt angegeben sind.

Bereits vor 14 Jahren wurden von Koch sehr genaue Versuche über das Ausströmen der Luft durch ungleich beschaffene Oeffnungen angestellt, und daraus Berechnungen zur Anwendung auf Gebläse gegeben. Diese Versuche sind, von Buff\*) neu berechnet, von diesem mitgetheilt worden. Aus denselben geht z. B. hervor, dass aus conischen Röhren mehr Luft ausströmt, als aus cylindrischen, so dass, wenn ein cylindrisches Rohr ganz unbedeutend zugespitzt wird, unter gleichem Druck, sogleich mehr Luft daraus ausströmt.

Ausströmen  
der Luft  
durch unglei-  
che Oeffnun-  
gen.

Aus diesen Versuchen und den darüber gemachten Berechnungen folgt: „Dass die ausströmende Luft dem Einflusse der Zusammenziehung auf gleiche Weise, wie das ausströmende Wasser unterworfen ist, dass aber bei der ersteren zugleich noch andere Hindernisse wirksam werden, die nicht vernachlässigt werden dürfen, und durch deren Einfluss der Factor, mit welchem die theoretische Ausströmungsmenge multiplicirt werden muss, um die wirkliche Menge zu finden, einen veränderlichen Werth erhält, der mit der Abnahme des Drucks zunimmt, und dass darin der Grund liegt, warum verschiedene Beobachter bei Versuchen dieser Art zu so sehr ungleichen Resultaten gekommen sind.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der Zahlen, womit die, für gewöhnlich vorkommende Druckhöhen berechneten Ausströmungsmengen

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 277.



multiplioirt werden müssen, um das Luftvolum zu bekommen, welches wirklich ausgeströmt ist. Zur Berechnung der Tabellen sind folgende Gleichungen angewandt worden, in welchen  $\mu$  den Widerstands-Coefficienten und  $h$  die Höhe der Säule des Wasserdrucks bedeutet.

I. Für Oeffnungen in dünnen Platten:  $\mu = 0,626 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

II. Für konische Ansatzröhren bei geringem Neigungswinkel, von  $2\frac{1}{2}^\circ$  bis  $7^\circ$  (die Länge ist gleichgültig):  $\mu = 0,92 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

III. Für kurze cylindrische Ansatzröhren:  $\mu = 0,79 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

Wasserdruck in Paris. Fussen.	Ausströmungs-Coefficienten		
	für I.	für II.	für III.
0,05	0,615	0,905	0,776
0,1	0,610	0,897	
0,2	0,604	0,888	
0,5	0,591	0,869	0,746
1	0,577	0,847	0,728
1,5	0,565	0,831	
2	0,556	0,817	0,702
2,5	0,548	0,808	
3	0,540	0,794	0,682
3,5	0,534	0,781	
4	0,527	0,775	0,665
5	0,515	0,757	0,650
6	0,505	0,742	0,637
7	0,495	0,728	0,625

Wenn die Ausströmungs-Coefficienten bei steigendem Druck nach demselben Gesetz abnehmen, so nähern sie sich mehr und mehr, ohne sie jedoch zu erreichen, folgenden Zahlen:

0,347      0,509      0,437.

Ausfließen  
von Wasser.

Ueber das Ausfließen des Wassers mit Rücksicht auf Prüfung der Richtigkeit der angenom-

menen Formeln, und Bestimmung der Coefficienten, welche die Resultate der Formeln für verschiedene Oeffnungen und Druck auf die durch Versuche erhaltenen anwendbar machen würden, ist eine Arbeit von Castel \*) ausgeführt worden; aber sie gestattet keinen Auszug, und ich muss auf die Abhandlung hinweisen.

In den letzteren Zeiten hat man, besonders Abdunstung. in Frankreich, eine Abdunstungsmethode angewandt, welche darin besteht, dass man erhitzte Luft mittelst geeigneter Gebläse durch die abzudunstende Flüssigkeit leitet, z.B. beim Einkochen von Zuckerlösungen, Extracten, u. s. w., wo man durch eine zu hohe Temperatur durch die Föuerung während dem Abdunsten eine Veränderung in der Masse befürchtet. Der Apparat dazu besteht aus einem Gefäss mit doppeltem Boden, und zwischen die Böden wird die Luft geleitet. Der obere Boden hat eine Menge feiner Löcher, durch welche die Luft, wie ein Brausen, durch die Flüssigkeit hinaufgetrieben wird, und sich dabei mit Wassergas sättigen kann. Luft von gewöhnlicher Temperatur, durch eine nicht erhitzte Flüssigkeit getrieben, senkt die Temperatur bis zu dem Grade, welcher dem Thaupuncte in dieser Luft entspricht. Warme Luft erhöht die Temperatur der Flüssigkeit bis zu einem gewissen, vorher bestimmbaren Grade, worüber hinaus sie nicht geht, weil, wenn man den Zufluss der Luft vermehrt, aller Ueberschuss der Wärme zur Bildung von

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 31.

so viel mehr Dampf verwandt wird. Buff \*) hat über diese Abdunstungsmethode aufklärende Versuche und Berechnungen angestellt, von denen das allgemeine Resultat folgendes ist:

Einen Luftstrom ohne gleichzeitige äussere Erwärmung der Luft oder des Wassers einzuleiten, gewährt in unserm Klima keine Vortheile für Operationen in grösserem Maassstabe.

Im Allgemeinen ist die Abdunstung mittelst eingeblasener Luft unter allen Umständen kostspieliger, als die gewöhnliche Verdunstung über offenem Feuer, und kann daher nur in solchen Fällen mit Vortheil angewandt werden, wo eine schnelle Verdunstung einer Flüssigkeit, die nicht bis zum Kochpuncte erhitzt werden darf, nöthig ist.

Diese Abdunstungsmethode ist am vortheilhaftesten, wenn man Luft von gewöhnlicher Temperatur in eine Flüssigkeit einblasen lässt, die über freiem Feuer erhitzt wird. In diesem Falle hat man es in seiner Gewalt, durch Vermehrung des Luftstroms die Abdunstungs-Temperatur zu erniedrigen, ohne dass der Verbrauch von Brennmaterial oder die Zeit, in welcher eine gewisse Quantität Wasser abdunstet, verändert wird. Die vermehrte Ausgabe fällt auf die Blasekraft, wird aber um so geringer, je weniger man die Abdunstungs-Temperatur während dem Kochen zu erniedrigen hat.

Wasser in  
glühenden  
Metallgefä-  
ssen.

Ueber den Zustand, in welchem sich Wasser und andere Flüssigkeiten befinden, die in glühende Metallgefässe gegossen worden, sind verschie-

---

\*) Annal. der Pharmacie, XVIII, 1.

dene Versuche von Baudrimont \*) und Laurent \*\*) angeführt worden.

Baudrimont's Versuche beweisen, gegen Perkins und Lechevallier, dass je stärker das Gefäss glüht, desto schneller das Wasser darin verdunstet, und dass dieses auch mit anderen Flüssigkeiten der Fall ist, die auf gleiche Weise behandelt werden. Dabei geht jedoch die Verdunstung langsamer vor sich, als bei einer gewissen niedrigeren Temperatur, in welcher die innere Seite des Metalls von der Flüssigkeit benetzt wird, wobei sie sich gänzlich in Fläche verwandelt, während dagegen das Metall in glühendem Zustande die Flüssigkeit abstösst, die sich, so viel es die Schwere zulässt, der Kugelform nähert. Wendet man Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff an, so entzünden sich diese bei einer gewissen Hitze. Die Verdunstung, welche während dem Verbrennen stattfindet, geht langsamer vor sich, als ohne Verbrennung. Baudrimont führt dieses als etwas Sonderbares an. Die Ursache davon scheint jedoch zu sein, dass der brennende Dampf ein vielfach grösseres Volumen einnimmt, als der nicht entzündete, und dadurch einen so lebhaften Luftwechsel verhindert, wie er über dem letzteren stattfinden kann. Die Flüssigkeit hat während dieses Zustandes niemals den Kochpunct erreicht, wovon die starke Verdunstung die Ursache ist. Baudrimont goss sie in anderes Wasser, dessen Temperatur bekannt war, und mass die Temperatur nach der

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 319.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 327.

Vermischung, wobei er keine höhere Temperatur als  $+47^{\circ},3$  erhielt. Die bekannten Versuche von Perkins, dass Wasser in einem glühenden Cylinder mit feiner Oeffnung eingeschlossen, nicht eher durch diese Oeffnung dampfförmig entweichen sollte, als bis die Temperatur unter das Glühen erniedrigt worden sei, glaubt er widerlegt zu haben; aber die Versuche wurden in einer mit Eisenblech umgebenen Glasröhre angestellt, und zeigen weiter nichts, als dass Wasser, auf glühendes Glas gespritzt, einen Druck ausübt.

Laurent hat die Temperatur, welche Wasser in glühenden Tiegeln bekommt, genauer zu messen gesucht, und sie mit mehr Wahrscheinlichkeit zu  $+99^{\circ}$  bestimmt. Im Uebrigen hat er die verschiedenen Formen beschrieben, welche die Wassermasse durch die Rotation, worin sie durch die Dampfbildung versetzt wird, annehmen kann. In einem glühenden Platintiegel mit nach Innen convexem Boden, sah er Wasser über der Ründung förmlich kochen.

Compression  
von Gasen.

Aimé\*) schlägt als Compressionsmittel von Gasen, die Entwicklung des Wasserstoffgases mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem hermetisch verschlossenen, wellenförmig gebogenen Glasrohr vor, worin das zu verdichtende Gas, durch eine Quecksilbersäule von dem Wasserstoffgase abgesperrt ist. Specielle Versuche sind nicht angeführt worden.

Nach einem ähnlichen Princip hat Degen\*\*) die Verdichtung von Sauerstoffgas und Wasser-

\*) Journ. de Ch. med. 2de Ser. II, 679.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 404.

stoffgas versucht, indem er sie durch Entladung eines hydroelektrischen Stroms durch Wasser in einem zugeschmolzenen Apparat von Glas entwickelte, worin Quecksilber, zur Messung des Drucks, eine Portion Luft zusammendrückte. Die Gasentwicklung fuhr mehrere Tage hindurch fort, und hatte eine innere Pression von 160 Atmosphären erreicht, bevor der Apparat zersprengt wurde. Aber bei keiner Wiederholung war Jemand gegenwärtig, wenn der Apparat zersprengt wurde, so dass es ungewiss bleibt, ob die Zersprengung durch Entzündung des Gasgemisches oder bloss durch den Druck auf die Wände des Apparats bewirkt wurde. Jedenfalls zeigt dies, dass Knallluft einen Druck von mehr als 150 Atmosphären erträgt, ohne dadurch entzündet zu werden.

Einbrodt \*) hat die elektrochemische Theorie einer Kritik unterworfen und dabei die Schwierigkeiten hinwegzuräumen gesucht, mit denen sie behaftet zu sein scheint. Die erste dieser Schwierigkeiten besteht darin, dass, wenn die chemische Verwandtschaft und die entgegengesetzten elektrischen Relationen der Körper als aus einer und derselben Grundkraft bestehend betrachtet werden, und die Vereinigung also durch das Streben, diese entgegengesetzten Relationen zu befriedigen, bedingt zu werden scheint, was oft mit Entwicklung von Wärme und Licht erfolgt, gleich als wenn freie E E wechselseitig gesättigt werden, in der Theorie kein Erklärungsgrund übrig bleibt; warum die vereinigten Atome, nach Wiederher-

*Chemie.  
Elektrochemische  
Theorie.*

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 262.

stellung des elektrischen Gleichgewichts im Augenblicke der Sättigung, mit einer Kraft zusammenhalten, die von keiner andern als von der Kraft, die in den EE liegt, überwunden werden kann. Zur Erklärung dieses Umstandes nimmt er an, dass die Elektrizität, welche in den Atomen der Materie enthalten ist, [sich in zwei theile, von denen die eine, welche er *electricité libre* nennt, sich auslade, und die Ursache der Erscheinungen von elektrischen Strömen, Feuer, u. s. w. sei, welche bei der Verbindung vorgehen, die andere aber, welche er *electricité combinative* nennt, nicht ins Gleichgewicht gesetzt werde, sondern die Atome durch die Anziehung verbunden halte, welche zwischen ihren einander entgegengesetzten Polen stattfinde. Ueber Annahmen, welche weder widerlegt noch bewiesen werden können, Betrachtungen anzustellen, führt nicht viel weiter. Wir wissen über alles dieses absolut nichts. Der eine stellt sich die Sache auf diese, der andere auf jene Weise vor. Gewissheit bekommt keiner. Einfacher ist es jedoch anzunehmen, dass elektrische und magnetische Polarität verschiedene Formen von derselben Kraft seien, die das Vereinigungsbestreben der Atome veranlasst und die vereinigten Atome nach der Verbindung zusammenhält. Eine solche Annahme, sei sie richtig oder unrichtig, hat immer den Vorzug, nicht den Verlauf des Einzelnen voraussetzen zu brauchen, dessen Richtigkeit unbeweisbar ist. — Einbrodt dehnt seine Betrachtungen ferner auf Verbindungen zwischen zusammengesetzten Atomen der ersten und zweiten Ordnung aus, wobei er sich über ihre Zusammensetzung die

Verstellung macht, dass z. B. schwefelsaures Natron nicht eine Verbindung von  $\text{Na} + \ddot{\text{S}}$ , sondern von  $\text{NaS} + 4\text{O}$ , also das Oxyd von Schwefelnatrium, sei, und dass schwefelsaures Natron mit Krystallwasser  $= \text{NaSH}^{20} + 24\text{O}$ , also das Oxyd von Wasserstoff-Schwefelnatrium sei. — In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich, auf Anlass der Ideen über die Zusammensetzung des Aethers und der Benzoësäure, gezeigt, von welcher Gleichgültigkeit Speculationen dieser Art seien, sobald sie mit der Theilung des Körpers durch stärkere Verwandtschaften in diejenigen Stoffe, welche daraus auf chemischem Wege geschieden werden können, richtig übereinstimmen. Diese Vorstellungen fördern also auch nicht ein Haarbreit weiter. Einbrodt's Darstellung gründet sich ausserdem auf ein falches Factum, dass nämlich die Verbindung zusammengesetzter Atome niemals von Feuererscheinung begleitet werde, und setzt also bei ihnen eine vollkommene elektrische Neutralität voraus. Wer weiss nicht, dass Baryterde in dem Dampf von Wasser oder wasserfreier Schwefelsäure brennt? Dass wasserfreie Schwefelsäure mit der Menge von Wasser explodirt, die sie in  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  verwandelt?

Persoz \*) hat über den Molecular-Zustand zusammengesetzter Körper einige interessante Ansichten mitgetheilt. Da diese hauptsächlich in Darstellungen seiner Ansichten über, im Uebrigen bekannte, Dinge bestehen, so muss ich auf seine Abhandlung verweisen, die eigentlich in Proposi-

Molecular  
Zustand.

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 411.



tionen abgefasst ist, welche keinen Auszug gestatten. Diese Betrachtungen können künftig zu mehr allgemein theoretischen Ansichten führen, welche ich dann Gelegenheit haben dürfte, systematisch darzustellen.

Relative  
Elektronega-  
tivität und  
Elektroposi-  
tivität der  
Körper.

Avogadro \*) hat zwischen der relativen Negativität und Positivität einiger Körper in elektrochemischer Beziehung Vergleichen angestellt. Er geht davon aus, die Elektronegativität des Sauerstoffs = 1 anzunehmen, und kommt durch die von ihm angestellten Berechnungen zu folgenden Resultaten für die Atome der folgenden Körper:

Negativität des Sauerstoffs = 1.

— „ — Chlors = 0,15.

Positivität des Kohlenstoffs = 0,06.

— „ — Schwefels = 0,22.

— „ — Stickstoffs = 0,47.

— „ — Wasserstoffs = 3,92.

Schon die Vergleichung zwischen der relativen Negativität des Chlors und Sauerstoffs zeigt, dass die Methode nicht alle dabei erforderlichen Umstände in Berechnung gezogen habe.

Atomge-  
wichte.

Thomson \*\*) ist wieder auf die Bestimmung der Atomgewichte der einfachen Körper zurückgekommen, nicht um zu zeigen, worin die von Allen, welche seine Angaben geprüft haben, nachgewiesenen Fehler bestehen, sondern um bei den einmal angegebenen fehlerhaften Resultaten zu beharren. Seine bis jetzt bekannt gemachten späteren Versuche betreffen den Sauerstoff, Wasserstoff,

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 419.

\*\*) Journ. für prakt. Chemie, VIII, 359.

Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, gerade also die wichtigsten. Dass das specif. Gewicht des Sauerstoffgases 1,1111 und nicht 1,1062 sei, beweist er auf folgende Weise: 100 Theile, von Wasser- und Kohlensäuregas befreiter, atmosphärischer Luft gaben bei 12 Versuchen, die nicht weniger variirten als zwischen 79,347 und 80,927 Procent Stickgas (also um 1,582 Procent), eine Mittelzahl von 79,9375 für den Stickgasgehalt dem Volumen nach. Daraus folgt, nach Thomson's gewöhnlicher Art zu rechnen, dass die Luft aus 80 Theilen Stickgas und 20 Theilen Sauerstoffgas besteht, und daraus entwirft er eine Gleichung, die beweist, dass, wenn das specif. Gewicht der Luft = 1,000 ist, das des Sauerstoffgases = 1,1111 und das des Stickgases = 0,9722 sei. Zur Bestimmung des specif. Gewichts des Wasserstoffgases bedient er sich Dulong's und meiner Analyse des Wassers, und berechnet diese nach dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases = 1,1111. Das Atomgewicht für den Schwefel bestimmt er, gleich wie bei seinen früheren Bestimmungen, aus dem specif. Gewicht des schwefelsauren Gases, indem er darin 1 Volum Sauerstoffgas = 1,1111 und  $\frac{1}{2}$  Volum Schwefelgas annimmt; aber der schon längst gemachten Bemerkung, dass das specif. Gewicht des schwefelsauren Gases, sowie aller gasförmigen Körper, welche wenige Grade über ihrem Condensationspunct gewogen werden, durch den Druck der Atmosphäre ein wenig höher ausfällt, als es sein sollte, wenn es mit dem der Luft, bei einer viel höheren Temperatur, verglichen werden könnte, schenkt Thomson seine Aufmerksamkeit nicht,

denn dies ist seinem Resultate ungünstig. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs bestimmt er aus dem specif. Gewicht des Kohlensäuregases, indem er davon das specif. Gewicht des Sauerstoffgases  $= 1,1111$  abzieht, zu 0,748 oder, nach seiner Abrundungsweise, zu genau 0,75. Es bekümmert ihn wenig, dass bei Zusammenrechnung von Analysen organischer Körper, in welchen viele Kohlenstoff-Atome enthalten sind, ein Fehler von nicht weniger als 1,7 Procent im Atomgewicht des Kohlenstoffs durch Multiplication so gross wird, dass das Resultat der Versuche mit dem nach den Atomgewichten berechneten niemals übereinstimmen kann. Betrachtet man diese Versuche näher, so findet man, dass sie in der Hauptsache alle auf der Bestimmung des specif. Gewichts des Sauerstoffgases beruhen, und dass diese auf einer Untersuchungsmethode beruht, welche nicht allein niemals zwei gleiche Resultate geliefert hat, sondern deren Extreme um  $1\frac{1}{2}$  Procent variiren, und deren Mittelresultat nicht einmal angewandt wird, ohne mit  $\frac{1}{1000}$  Vergrösserung im Volume des Stickgases abgerundet zu werden. Wer so zu Werke geht, muss in der That die Schuld sich selbst beimessen, wenn er den Ruf eines genauen Forschers nicht geniesst.

*Sauerstoff.*  
Mittel, seine  
Menge in der  
Luft zu be-  
stimmen.

Zu den Methoden, den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen, sind noch zwei neue gegeben worden. Die eine, von Gay-Lussac,<sup>\*)</sup> besteht darin, dass man eine reine Kupferscheibe mit ein wenig Schwefelsäure befeuchtet und in die Luft bringt, woraus dadurch in wenigen Stun-

<sup>\*)</sup> Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 221.

den der ganze Sauerstoffgehalt absorbirt wird, wenn das Volumen des Kupfers nicht allzu klein gegen das der Luft war. Es ist dieses eine wenig kostspielige Art, grössere Mengen Stickgas aus der atmosphärischen Luft darzustellen. Die andere Methode ist von De Saussure<sup>\*)</sup> und besteht darin, dass man die Luft mit feuchtem und so feinem Bleischrot schüttelt, dass 100 Körner auf 1 Gramm gehen. Das Schrot wird mit  $\frac{1}{17}$  seines Gewichts Wasser befeuchtet. Der Versuch erfordert dreistündiges Schütteln, liefert aber ein absolut genaues Resultat. Saussure's Versuche gaben 21,01 Procent Sauerstoffgas vom Volumen der Luft, und 0,04 Kohlensäuregas, welches gleichzeitig von dem Bleioxyd absorbirt wurde. (Dieses Resultat spricht schlecht zu Gunsten des eben angeführten Thomson'schen Grundversuches). Mit Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft erhält man 21 Procent, wenn sie zu gleichen Volumen angewandt werden, aber nur 20,6, wenn das Wasserstoffgas die Hälfte vom Volum der Luft beträgt. Bischof<sup>\*\*)</sup> fand, dass die Luft, welche auf den Alpenglaciers aus den Höhlungen im Eis hervorkommt, nur 10,22 Procent Sauerstoffgas enthält.

Von W.C. Henry,<sup>\*\*\*)</sup> (dem Sohn von William Henry, dem lange bekannten Chemiker zu Manchester, dessen im verflossenen Jahre erfolgter Tod die Wissenschaft zu betrauern hat,) sind Versuche angestellt worden über die Eigenschaft von Kohlenoxyd, ölbildendem Gas und Koh-

Wasserstoff-  
gas.  
Oxydation  
desselben  
mittels Platin.

<sup>\*)</sup> Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 219.

<sup>\*\*)</sup> Poggend. Ann. XXXVII, 266.

<sup>\*\*\*)</sup> Ebendas. XXXIX, 385.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

lenwasserstoffgas im minimum, die Vereinigung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas mittelst Platin im vertheilten Zustande zu verhindern. Als Resultate hat er gefunden, 1) dass alle Gase, welche die Eigenschaft besitzen, verhindernd zu wirken, von der Natur sind, sich selbst mit Sauerstoff verbinden zu können, und dass die nicht verhindernd wirkenden solche sind, welche entweder nicht, oder erst bei einer viel höheren Temperatur oxydirt werden, und 2) dass der Grad ihres hindernden Einflusses im Verhältniss zu ihrer Verbrennlichkeit steht. Daher wirkt Kohlenoxydgas hindernd, wenn es  $\frac{1}{4}$  von dem Gasgemisch beträgt; ölbildendes Gas, wenn es  $\frac{3}{4}$  davon ausmacht; Kohlenwasserstoffgas in minimum wirkt gar nicht hinderlich; denn Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas werden durch Platin wenige Grade über  $+100^{\circ}$  vereinigt, ölbildendes Gas bei  $+275^{\circ}$ , und Kohlenwasserstoffgas bei keiner Temperatur, die in einem mit Quecksilber gesperrten Apparat erreicht werden kann.

*Schwefel.*  
Säuren des-  
selben.

Heinrich Rose \*) hat eine sehr interessante Verbindung von schwefliger Säure mit Schwefelsäure entdeckt, die wohl *schwefelsaure schweflige Säure* genannt werden kann, aus dem Grunde, weil die schweflige Säure darin die Stelle einer Basis vertritt und daraus durch alle Basen, selbst durch Wasser, ausgetrieben werden kann. Sie wird durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gefäss, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, erhalten; dabei schmilzt die letztere und die Verbindung wird flüssig. Gegen Wasser ist

---

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 173.

so empfindlich, dass, wenn sie in ein Gefäss  
 gossen wird, welches nicht durch starkes Er-  
 hitzen und Einleiten von trockner Luft getrock-  
 net worden ist, wenn es auch sonst trocken zu  
 sein scheint, ein Anforrasen von der sich ent-  
 wickelnden schwefligen Säure bewirkt wird, so  
 bald sie die Wände des Glases berührt. Das zum  
 Trocknen des Gases angewandte Chlorcalcium  
 muss frisch geschmolzen und in ein sehr langes  
 Gefäss gebracht worden sein, kann aber dennoch  
 lange gebraucht werden, ohne ein Aufhö-  
 ren der Absorption der schwefligen Säure zu be-  
 merken. Das Gefäss, welches die wasserfreie  
 Säure enthält, muss während der Absorption bis  
 auf 0° abgekühlt werden. Dann wird bloss die  
 Säure flüssig und kann von der freien noch  
 an Säure abgegossen werden. Die neue Ver-  
 bindung absorbiert Ammoniakgas und wird gelb-  
 lich. Daraus entsteht ein Gemisch oder eine Ver-  
 bindung von wasserfreiem schwefelsauren und  
 schwefligsauren Ammoniak, welches von Wasser  
 gelöst wird, und diese Lösung gibt mit Reagen-  
 tien die specifischen Reactionen, welche diesen  
 Salzen angehören, z. B. mit salpetersaurem Sil-  
 ber einen weissen Niederschlag, der allmäh-  
 lich gelb, braun und zuletzt schwarz wird, woraus  
 das schwefligsaure Salz erkannt, und mit  
 Strontium einen geringen Niederschlag, der  
 beim Kochen vermehrt wird, wodurch das schwe-  
 felige Salz sich auszeichnet. Die Analyse der-  
 selben bot mehrere Schwierigkeiten dar. Sie  
 wurde am besten durch Austreiben der schwef-  
 ligen Säure aus einer gewogenen Menge mittelst  
 Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure durch

**Barytsalz.** Sie ist zusammengesetzt aus 72,49 Schwefelsäure und 28,58 schwefliger Säure =  $\text{S} + 2\ddot{\text{S}}$ .

Salpeter-  
säure in  
Schwefel-  
säure.

Das sehr empfindliche Reagens für Salpetersäure, welches ich im vorigen Jahresberichte S. 68. anführte, hat zur Entdeckung kleiner Mengen Salpetersäure oder salpetriger Säure in den meisten der im Handel vorkommenden Schwefelsäuren, die auf die sogenannte englische Weise bereitet worden sind, Veranlassung gegeben. Barruel<sup>\*)</sup> hat mehrere Sorten geprüft, und dabei eine von den Stickstoffsäuren gefunden, die sich durch Destillation nicht abscheiden lässt, sondern zurückbleibt und bei der Destillation mit der übrigen Schwefelsäure übergeht. Eine von Salpetersäure freie Schwefelsäure, die mit Salpetersäure versetzt wird, kann von dieser durch Destillation nicht befreiet werden. Gewiss war dieser Umstand vorher bekannt, aber Barruel hat die Erfahrung hinzugefügt, dass, wenn man bei der Destillation einer solchen Säure Platin mit in die Retorte legt, das Platin nicht so unbedeutend aufgelöst wird (0,218 Grammen in 1000 Gr. Säure bei seinen Versuchen), und die Säure in der Retorte eine gelbe Farbe annimmt. Um die Schwefelsäure von Salpetersäure oder salpetriger Säure zu befreien, schlägt Barruel vor, sie mit Schwefel zu kochen. Wackenroder<sup>\*\*)</sup> fand bei Wiederholung von Barruel's Versuchen, dass es stets salpetrige Säure ist, welche in der nach der englischen Methode bereiteten Schwefelsäure enthal-

<sup>\*)</sup> Journ. de Chim. Med. 2de Serie II, 180.  
<sup>\*\*)</sup> Ann. der Pharmac. XVIII, 152.

ten ist, und schliesst dieses daraus, dass die mit dem doppelten Volum Wasser vermischte Säure nach Stickoxydgas riecht, dass eingeleitetes Schwefelwasserstoff sogleich einen Niederschlag von Schwefel gibt, und eine rothe Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd von der salpetrigen Säure reducirt und farblos wird. Wackenroder fand, dass eine kleine Menge Zucker, wenn sie durch Kochen in der Schwefelsäure aufgelöst wird, die salpetrige Säure zerstört, und hierauf durch fortgesetztes Kochen schwefligsaures Gas liefert und farblos wird. Verschiedene Sorten nach der englischen Methode bereiteter deutscher Schwefelsäure wurden frei von Salpetersäure gefunden.

Bengiesser \*) hat uns mit einer neuen Darstellungsweise von reinem Phosphoroxyd bekannt gemacht. Die gewöhnliche Art, indem man Sauerstoffgas durch heisses Wasser leitet, worin Phosphor geschmolzen ist, liefert es sehr phosphorhaltig; wird dieses hierauf mit einem Gemisch von Schwefelsäure und jodsaurem Natron behandelt, so wird der Phosphor auf Kosten der Jodsäure zu Phosphoroxyd oxydirt, welches zuerst mit wenig alkalischem Wasser und hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann.

*Phosphor.  
Phosphor-  
oxyd.*

Cenedella \*\*) hat angegeben, dass Cyanphosphor hervorgebracht werden kann, wenn 20 Gran Cyanquecksilber mit 5 Gran Phosphor gemischt und vorsichtig in einem Glasrohr, mit einer kleinen Vorlage, erhitzt werden. Die Operation ist gefährlich und die Masse explodirt leicht. Glückt

*Phosphor-  
verbindung  
mit Cyan.*

\*) Ann. der Pharmac. XVIII.

\*) Ebendas. XVIII, 70.



sie aber, so sammelt sich in der Vorlage ein weißes Sublimat ohne bestimmte Form, welches in der Luft sowohl nach Cyan als auch nach Phosphor riecht, und sehr flüchtig ist, so dass es in dem Gefäss, worin es aufbewahrt wird, von einer Stelle leicht auf eine andere sublimirt werden kann. Trocken röthet es nicht Lackmuspapier, im feuchten Zustand aber augenblicklich. Von Wasser wird es vollkommen als phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure aufgelöst, und besteht also aus  $P-Cy^3$ . Es kann mit mehr Phosphor verbunden werden, wird dann gelb und pulverförmig, kann an der Luft leicht entzündet werden und brennt mit grüner Flamme. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwicklung und setzt dabei Phosphor ab. Mit Kalium vereinigt es sich ruhig. Die Verbindung ist in Wasser löslich, wobei Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas entwickelt werden und in der Flüssigkeit phosphorsaures Kali gebildet wird.

*Chlor.*  
Säuren des-  
selben.

Mertens \*) hat eine Arbeit über die Säuren des Chlors bekannt gemacht, welche, ungeachtet sie in einer Form abgefasst ist, die meisten chemischen Abhandlungen vor einem halben Jahrhundert characterisirte, und in schwankenden Betrachtungen über Versuche besteht, deren Einzelheiten in Betreff der Quantitäten und des Verlaufs nicht angegeben worden sind, doch Verschiedenes enthält, was Aufmerksamkeit verdient, und künftig zu näheren Bestimmungen über die wirklichen Säurestufen des Chlors führen kann. Bekanntlich nahm die französische chemische Schule an,

---

\*) Ann. d. Ch. et de Phys. LXI, 293.

dass die bleichenden Verbindungen des Chlors, Verbindungen des Chlors (anfangs Gaz oxymuriatique genannt) mit Oxyden seien. Bei einem Versuch, den ich im Jahr 1808 anstellte, indem ich eine Lösung von Kali, worin vorher so viel Chlorkalium aufgelöst worden war, dass daraus nach dem Concentriren in der Wärme eine grosse Menge Chlorkalium anschoss, und welche also von diesem Salz so viel aufgelöst enthielt, als sie aufnehmen konnte, mit Chlorgas sättigte, fand ich, dass von Anfang der Absorption des Gases an sich Chlorkalium fällte, dessen Menge endlich so zunahm, dass es aus der Flüssigkeit weggenommen werden musste. Dieses abgeschiedene Salz enthielt kein chlorsaures Kali, und die davon abgegossene, noch stark alkalische Flüssigkeit bläute geröthetes Lackmuspapier zuerst, wirkte aber nach einigen Augenblicken bleichend darauf. Daraus zog ich den Schluss, dass das Chlor, welches damals für ein Oxyd der Salzsäure angesehen wurde, sich von seinem ersten Eintreten in die Flüssigkeit an in Salzsäure und in einen höheren Oxydationsgrad desselben, welcher noch nicht Chlorsäure war, getheilt habe, und dass es dessen Verbindung mit dem Alkali sei, welche die bleichenden Eigenschaften ausübe. Von diesem Gesichtspuncte ging ich aus bei Abhandlung der Verbindungen des Chlors mit Basen in der 1817 herausgegebenen Auflage meines Lehrbuchs, aber dieses erregte nicht eher Aufmerksamkeit, als bis von mehreren Chemikern über Labarraque's desinficirende Chlornatronlösung Versuche angestellt wurden. In der Relation der Verhandlungen darüber führte ich im Jahresbericht 1829 S. 153 meine mit neuen Ver-

suchen begleiteten Ansichten an, wodurch dieser Gegenstand aufs Neue zur Prüfung kam, und meine Ansicht theils anerkannt, theils bestritten wurde. Bei Abfassung des Jahresberichts 1836 kam unter den im Jahre 1834 herausgekommenen Arbeiten eine von der Belgischen Academie der Wissenschaften gekrönte Preisschrift von Mertens vor, welche zum Gegenstande hatte zu beweisen, dass meine Ansichten über die Beschaffenheit der bleichenden Chlorverbindungen unrichtig wären, und dass diese Körper Verbindungen des Chlors mit Kali, Natron, Kalkerde, u. s. w. seien. Vergebens suchte ich darin einige detaillirte entscheidende Versuche, eine Widerlegung meines Versuchs mit dem mit Chlorkalium gesättigten Kali; aber es waren lauter schwankende Betrachtungen über nicht detaillirte Angaben, welche mehrfache Erklärungsarten gestatteten. Ich fand darin — es sei ohne alle Beziehung auf diejenigen gesagt, welche Untersuchungen der Art für des Preises würdig halten — durchaus nichts, was meinen Bericht mit einer neuen Thatsache oder einer klareren Ansicht hätte bereichern können, zumal da gleichzeitig Balard (Jahresb. 1836, S. 105.) mit seinen Versuchen auftrat, die darzulegen scheinen, dass die am gewöhnlichsten angewandten bleichenden Verbindungen des Chlors die Base mit einer Säure verbunden enthalten, deren Dasein wir nicht ahnen konnten, und welche aus 2 Atomen Chlor und 1 Atom Sauerstoff besteht. Wiewohl diese Entdeckung die Möglichkeit von anderen bleichenden Verbindungen nicht ausschloss (ich hatte z. B. vermuthet, dass die bleichende

Kaliverbindung =  $\text{K}\ddot{\text{Cl}}$  sei, deren Säure mit der salpetrigen, phosphorigen und arsenigen Säure analog zusammengesetzt wäre), so wurde doch auf sie, als auf die allein bekannte, die allgemeine Aufmerksamkeit concentrirt. Balard's Untersuchungen veranlassten neue von Mertens, und diese sind es, über die ich hier zu berichten habe. Mertens gibt die Existenz von unterchlorigsaurigen Salzen zu, verlässt aber doch nicht seine Idee von Verbindungen des Chlors mit Oxyden; im Anfange seiner Abhandlung nimmt er nicht weniger als 3 verschiedene bleichende Verbindungen des Chlors an: 1) Chlor-Oxyde =  $\text{R}\ddot{\text{Cl}}$ , 2) unterchlorigsaure Salze =  $\text{R}\ddot{\text{Cl}}$ , und 3) chlorigsaure Salze =  $\text{R}\ddot{\text{Cl}}$ . Die Oxydationsgrade des Chlors vergleicht er nicht mit denen des Stickstoffs, Phosphors oder Mangans, sondern mit denen des Schwefels, wovon sie jedoch gleich anfangs darin abweichen, dass die unterschweflige Säure ein Atom von jedem Element enthält, und dagegen die unterchlorige Säure, gleichwie die unterphosphorige Säure, aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff besteht. Dass die Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Chlor enthält, rundet er bis zur Analogie mit der Schwefelsäure ab, die aus  $\text{S} + 3\text{O}$  besteht, mit der Bemerkung, dass sich alle Erscheinungen, die mit der Ueberchlorsäure vorgehen, besser erklären liessen, wenn man sie aus  $\text{Cl}^2\text{O}^6$  zusammengesetzt betrachtete. Dieses mag angeführt sein als ein Beweis der Gründlichkeit, womit er zu Werke geht, und als eine Erinnerung an die Nothwendigkeit, nicht allzu grosses Vertrauen auf Anga-

ben zu haben, welche, wenn sie auch die wahrscheinlichsten sind, von zuverlässigeren Händen geprüft und bestätigt zu werden bedürfen, bevor sie als bewährt anzuerkennen sind.

Als einen Beweis für das Dasein von Chlor-Basen, und zugleich als ein Unterscheidungszeichen zwischen diesen und den unterchlorigsauren Salzen, führt er an, dass stärkere Säuren aus den ersteren nur Chlor abscheiden, aus dem letzteren aber nur unterchlorige Säure, wenn sie nicht eine Portion Chlorür des Radicals enthalten, welches in einem solchen Verhältniss eingemischt sein kann, dass nur Chlor entsteht. Aber er hat dabei ganz vergessen anzuführen, wie man zuvor unterscheiden soll eine Verbindung von Oxyd mit Chlor von einer Verbindung des unterchlorigsauren Oxyds mit dem Chlorür des Radicals in dem Verhältnisse, welches gerade das ist, worin sie beide gebildet werden, wenn das Chlor auf ein Oxyd wirkt und die unterchlorigsaure Verbindung entsteht.

Was in Mertens Arbeit eigentlich Aufmerksamkeit verdient, ist folgendes, wovon jedoch nichts ganz neu ist: Wenn man auf die von Städtion angegebene Weise Chloroxydgas ( $\text{Cl} + 2\text{O}$ ) entwickelt, und dieses in einer kaustischen Lauge von Kali auffängt, so verbinden sie sich, und man erhält zuerst eine basische Verbindung und hierauf eine neutrale, die durch einen Ueberschuss von zugefügtem Gas gelb wird. Die basische Verbindung reagirt alkalisch, die neutrale bleicht augenblicklich. Die erste kann durch Verdunsten in fester Form erhalten werden, die letztere zersetzt sich dabei, gibt anfänglich ein wenig Säure ab

und verwandelt sich dann in chlorsaures Kali und Chlorkalium. Entsprechende Verbindungen hat er mit Natron, Baryt- und Kalkerde hervorgebracht. Stärkere Säuren entwickeln daraus die Säure wieder. Das im luftleeren Raume verdunstete basische Kalisalz gibt feine Krystallblättchen, die dem chlorsauren Kali nicht unähnlich sind, welche aber durch Schwefelsäure, die mit der 20fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt ist und auf das letztere nicht wirkt, mit Brausen zersetzt werden unter Entwicklung ihrer gasförmigen Säure. In trockener Luft sind diese Blättchen unveränderlich; in feuchter Luft ziehen sie Wasser an und werden durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, indem diese ihre Säure allmählig gasförmig austreibt. Ihre Auflösung kann in einem verschlossenen Gefäss unverändert aufbewahrt werden, in einem offenen Gefäss wird sie aber allmählig durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Das neutrale Natronsalz kann besser, als das Kalisalz, concentrirt werden, aus dem Grunde, weil die Neigung zum Krystallisiren beim chlorsauren Natron erst in einer sehr concentrirten Lösung zur Zersetzung in chlorsaures Salz und in Chlorür beiträgt. Mertens erhielt diese Lösung so stark, dass sie, wenn einige Tropfen derselben mit einem Tropfen Schwefelsäure vermischt wurden, explodirte. Diese Salze unterscheiden sich von den unterchlorigsauren Salzen, ausser durch die Beschaffenheit der dabei entwickelten flüchtigen Säure, dadurch dass, wenn sie zugleich Chlorüre enthalten, diese nicht gleichzeitig zersetzt werden, wenn ihre Auflösung in Wasser durch eine stärkere Säure zersetzt wird. Die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure

bestimmte M e r t e n s zu  $\text{Cl} + 40$ . Aber seine Bestimmungsart hat keine Zuverlässigkeit. Er sättigte Kali mit der Säure und verdunstete, wobei er ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Chlorkalium in dem Verhältniss von ungefähr 6:1 erhielt. Dabei hat er die Methode nicht angegeben, nach welcher er die Salze quantitativ trennte. Es ist nicht unmöglich, dass das Chlor eine Säure bildet, die aus 2 Atomen Chlor und 4 Atomen Sauerstoff besteht; vergleicht man aber die Verbindungen des Chlors mit denen anderer analoger Körper, z. B. mit denen des Stickstoffs, dessen Verbindungsgrad  $\ddot{\text{N}}$  durch Basen und Wasser zersetzt wird und nur Verbindungen mit  $\ddot{\text{N}}$  und  $\ddot{\text{N}}$  liefert, so kann man wohl vermuthen, dass das entsprechende sogenannte Chloroxyd,  $\ddot{\text{Cl}}$ , im Augenblick der Verbindung mit Basen, in  $\ddot{\text{Cl}}$  und  $\ddot{\text{Cl}}$  zerfällt. Inzwischen haben M e r t e n s Untersuchungen das Verdienst, darauf aufmerksam zu machen, dass die schon vor 20 Jahren erwähnten chlorigsauren Salze nicht mit der Verbindungsart, die in der bleichenden Verbindung enthalten ist, welche Chlorkalk genannt wird, identisch sind, wenn wir auch nicht M e r t e n s das Verdienst zuerkennen, welches er sich selbst beimisst, dass er nämlich der erste sei, welcher deren Existenz wahrgenommen habe.

Leitungsver-  
mögen des  
Chlors,  
Broms und

Die Angabe von I n g l i s, Jahresb. 1837 S. 83, dass Jod in geschmolzenem Zustande die Elektricitäten leite, ist von S o l l y \*) bestritten worden,

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 420.

welcher fand, dass weder Chlor, Brom noch Jod in flüssiger Gestalt die Elektrizität leiten, wenn sie wasserfrei, dieselbe aber leiten, wenn sie wasserhaltig sind, und die Eigenschaft besitzen, das Wasser, wenn sie darin aufgelöst sind, leitender zu machen. Bromjod leitet dagegen in wasserfreiem Zustand die EE, wird aber dabei nicht in Brom und Jod zersetzt. In einem späteren Versuch \*) fand er ein Jod, welches in geschmolzenem Zustande die EE leitete. Wurde dieses umsublimirt, so liess es etwas Fremdes zurück, welches er für Eisenoxyd hielt, und das Sublimat war nach dem Schmelzen nicht leitend. Chlorjod, durch Destillation des Jods mit der 4fachen Gewichtsmenge chlorsauren Kalis erhalten, war beinahe so leitend, wie ein Metall. Während des Durchgangs des elektrischen Stromes wurde es in Chlor, welches sich am positiven Drath mit Platin vereinigte, und in Jod, welches sich auf den negativen Drath absetzte, zersetzt. Dieses für Faraday's Ansichten über die chemischen Zersetzungen (zufolge welcher kein elektronegativer Körper zum negativen Pole gehen kann) ungünstige Factum verdient Aufmerksamkeit, als einer von den mehreren Beweisen gegen diese voreilige Ansicht. Geschmolzene Jodsäure war nicht leitend. Hierdurch veranlasst hat Inglis \*\*) seine Versuche mit sublimirtem und geschmolzenem Jod wiederholt und gefunden, dass Jod im geschmolzenen Zustande einen elektrischen Strom von 30 hydroelektrischen Paaren leitete, der hinreichend

Jods für Elek-  
tricitäten.

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 400.

\*\*) Ebendas. IX., 450.



war, die Zersetzung des Wassers zu bewirken und andere Zeichen der Leitung des Stroms zu geben.

**Jod.  
Reaction da-  
für.**

Jonas \*) empfiehlt, bei Reactionen auf Jod sich der Stärke in der Art zu bedienen, dass man ein Stück weissen Kattun mit Stärkekleister schwach tränkt, trocknet, hierauf wieder aufweicht und in die zu prüfende Flüssigkeit legt, worin es dann blau wird. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist von Liebig bestätigt worden.

**Bereitungs-  
art der Jod-  
säure.**

Lewis Thompson \*\*) gibt folgende Bereitung der Jodsäure an. 126 Gran Jod werden mit 24 Unzen Wasser vermischt. In das Gemisch wird reines Chlorgas geleitet, bis das Jod aufgelöst und die Flüssigkeit farblos ist. Dann kocht man die Flüssigkeit, damit der Ueberschuss von Chlor weggehe, setzt 295 Gran Silberoxyd hinzu, kocht sie damit 10 Minuten lang und filtrirt das Chlorsilber ab. Die Flüssigkeit, welche jetzt Jodsäure enthält, wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

**Überjod-  
säure, Berei-  
tungsart u. s.  
w. derselben.**

Bengiesser \*\*\*) hat eine neue und, wie es scheint, leichte Darstellungsart der Ueberjodsäure beschrieben. Sie besteht in Folgendem: Basisches überjodsaures Natron wird so genau wie möglich mit Salpetersäure gesättigt, und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; man erhält einen weissen Niederschlag von basischem überjodsauren Bleioxyd, der beim Trocknen Wasser verliert und gelb wird. Hat man einen Ueberschuss von Salpeter-

\*) Ann. der Pharm. XX, 40.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 442.

\*\*\*) Ann. der Pharm. XVII, 254.

säure angewendet, so bleibt ein wenig Bleisalz in der Lösung zurück, welches mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt werden kann. Das Bleisalz wird mit beinahe soviel Schwefelsäure zersetzt, als es erfordert, aber so, dass ein wenig Bleisalz unzersetzt bleibt, weil dieses von der freien Säure nicht aufgelöst wird, ein Ueberschuss von Schwefelsäure für die Krystallisation der Säure aber hinderlich ist. Dann wird die Flüssigkeit klar abgegossen und in gelinder Wärme verdunstet, worauf die Säure in farblosen Krystallen zurückbleibt, die schiefe rhombische Prismen zu sein scheinen. Sie schmilzt bei  $+130^{\circ}$  und erstarrt wieder krystallinisch. Bei  $+190^{\circ}$  geht ihr Krystallwasser weg und nahe über  $+190^{\circ}$  verwandelt sie sich unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Jodsäure. In freier Luft zerfließt sie nicht. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen können gekocht werden, ohne dass die Säure eine Veränderung zu erleiden scheint. Sie wird von Metallen, so wie auch unter Entwicklung von Kohlensäuregas, von Essigsäure und Ameisensäure zersetzt. Wird basisches überjodsaures Natron mit Essigsäure gesättigt, so enthält die Lösung jodsaures und ameisensaures Natron. In dem neutralen überjodsauren Natron geben die salpetersauren Salze von Baryterde, Kalkerde, Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd Niederschläge, welche basische Salze sind, wobei die Lösung sauer wird. Die Metallsalze verändern ihre Farbe beim Erhitzen in der Flüssigkeit, was auf einer Abscheidung von Wasser beruht. Das Bleisalz wird dabei gelb, das Quecksilberoxydulsalz rothbraun,

das Quecksilberoxydsalz blassgelb, das Kupferoxydsalz geht aus dem Gelbgrünen ins Dunkelgrüne über. Die beiden Oxyde des Eisens geben gelbweisse Fällungen. Alle diese Niederschläge werden von Salpetersäure aufgelöst. Die Ueberjodsäure bildet Phosphoroxyd mit Phosphor, oxydirt aber nicht den Schwefel.

**Fluor.**

G. J. und Th. Knox<sup>\*)</sup> haben Quecksilberfluorid durch trocknes Chlor in einem Gefäss von Flussspath zu zersetzen versucht. Sie erhielten dabei ein gelbliches oder grünliches Gas, welches ein Goldblatt angriff, das davon braungelb wurde. Wenn das Blatt auf Glas gelegt und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wurde, so fand sich nach dem Abrauchen der Flüssigkeit das Glas da, wo das Blatt gelegen hatte, tief angefressen. Daraus schliessen sie, dass Fluorgas entwickelt und von Gold zu Fluorgold absorhirt worden sei. Sie versprechen, die Versuche fortzusetzen.

**Kohlenstoff.**  
Neue Verbindung desselben mit Wasserstoff.

Edmund Davy<sup>\*\*)</sup> fand bei Untersuchung der Kalium haltigen Masse, die bei der Bereitung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle oft in grosser Menge erhalten wird, dass sie bei der Oxydation in Wasser ein brennbares Gas hervorbringt, welches sich von allen bisher bekannten durch seine Eigenschaften und Zusammensetzung unterscheidet. Es besteht aus 1 Volum Wasserstoffgas und 1 Volum gasförmigem Kohlenstoff, verdichtet von 2 zu 1 Volum, welches, wie wir weiter unten sehen werden, auch das Verhältniss bei dem Radical der Ameisensäure ist. Die For-

<sup>\*)</sup> L. and E. Phil. Mag. IX, 107.

<sup>\*\*)</sup> Pharmaceut. Centralblatt 1836. 54, 849.

für seine Zusammensetzung ist = CH. Angezündet brennt es mit klarerer Flamme als Äthylengas, mit Chlorgas gemischt explodirt es heftig auch an einem dunklen Ort, gibt dabei ein helles Licht und setzt Kohle ab. Ueber Quecksilber erleidet es keine Veränderung, von Wasser wird es zu gleichen Volumen aufgenommen. Darans durch Kochen unverändert ausgetrieben. Von Schwefelsäure wird es etwas eingesogen, dabei schwärzt es die Säure. Mit Sauerstoffdetonirt es, wenn das Sauerstoffgas  $\frac{1}{2}$  von dem Gemisch ausmacht, dabei bildet sich nichts anderes, als Kohlensäure und Wasser. Ein Theil Gases vereinigt sich dabei mit  $2\frac{1}{2}$  Theil Sauerstoffgas dem Volumen nach. Es ist schade, dass Faraday nicht das Verhalten der Lösung in Wasser mit Sauerstoffgas und Chlor versucht hat, indem man einer solchen langsameren Einwirkung vielleicht sehr interessante Producte gebildet werden könnten.

Faraday \*) hat einige Ideen über das Verhalten der Metalle zur magnetischen Polarität mitgetheilt. Das Eisen verliert seine Eigenschaft, Magnet afficirt zu werden, wenn es bis zum Glühen erhitzt worden ist, und verhält sich dann wie Kupfer; das Nickel verliert sie schon beim Erhitzen. Daraus schliesst Faraday, dass man eine niedrige Temperatur geben könne, bei der alle Metalle von dem Magnet afficirt würden. Zink, Zinn, Silber, Platin, Palladium, Nickel, Silber, Blei, Gold, Kupfer, Chrom, Kobalt, Cadmium, Wismuth, Antimon und Arsenik

M.  
Ver-  
der  
zum  
de

gaben jedoch, bis nahe  $-60^{\circ}$  abgekühlt, nicht das geringste Zeichen von magnetischer Anziehung. „Man hat angegeben,“ fügt Faraday hinzu, „dass Kobalt und Chrom magnetisch seien, aber ich habe das nicht so gefunden, und zeigten sie eine Wirkung auf die Magnetnadel, so konnte ich stets Eisen darin entdecken.“ Dies Letztere mag für das Chrom seine Richtigkeit haben, aber beim Kobalt verhält es sich nicht so. Völlig eisenfrei ist es magnetisch und kann sogar Polarität behalten, die es, nach Pouillet nicht einmal beim Weissglühen verliert. Ein geringer Gehalt von Arsenik aber verhindert sie. Faraday scheint zu vermuthen, dass die Abkühlung bis zu  $-60^{\circ}$  zu geringe sei, um das erwartete Resultat hervorzubringen.

**Klassifikation der Metalle.**

Die französischen Chemiker theilen die Metalle, nach Thénard, in sechs verschiedene Abtheilungen nach dem verschiedenen Bestreben, womit sie Sauerstoff aufnehmen. Diese Eintheilung, welche in wissenschaftlicher Hinsicht von keinem Gewicht ist, müsste, wenn sie richtig beobachtet würde, z. B. veranlassen, dass Platin und Iridium in verschiedene Abtheilungen zu stehen kämen; dabei wird sie in ihren Schriften oft auf eine beschwerliche Weise gebraucht, wenn sie z. B. sagen, die Metalle der vierten Abtheilung verhalten sich zu einem Körper, welcher beschrieben wird, auf diese Weise, die Metalle der dritten Abtheilung auf jene Weise, indem man dabei sich immer an die Metalle einer jeden Klasse erinnern oder die Liste derselben aufsuchen muss, wenn man aus den Angaben Nutzen schöpfen will. Alles dieses geht darauf hinaus, die Darstellung der

Wissenschaft für den bequem zu machen, welcher die Darstellung macht, aber auf Kosten der Bequemlichkeit derer, die sie lernen sollen, während für diese das Verhältniss ganz umgekehrt sein muss. Wer eine wissenschaftliche Darstellung macht, darf keine Mühe sparen, so klar und so leicht fasslich, wie möglich, für diejenigen zu werden, welche sie auffassen sollen. Unterdessen hat die Thénard'sche Eintheilung zu einer anderen Veranlassung gegeben, die von Regnault\*) versucht ist; folgendes ist eine Vergleichung ihrer Klassen:

*Thénard.*

## 1. Section.

Zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit Entwicklung von Wasserstoffgas, und werden auch in den höchsten Temperaturen oxydirt.

Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium.

## 2. Section.

Zersetzen das Wasser nicht, auch nicht beim Kochen, werden aber beim Glühen oxydirt.

*Regnault.*

## 1. Section.

Dieselben Eigenschaften.

Dieselben, mit Hinzufügung von Magnesium.

## 2. Section.

Zersetzen das Wasser nicht bei 0°, wohl aber Wassergas bei einer Temperatur, die noch nicht Glühhitze erreicht hat. Brennen, wenn sie erhitzt werden.

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 337.

**Magnesium, Beryllium,  
Yttrium, Aluminium.**

Die gegenüberstehen-  
den, mit Ausnahme von  
Magnesium, und ausser-  
dem: Zirkonium, Tho-  
rium, Cerium und Man-  
gan.

### 3. Section.

Werden beim Glühen  
in der Luft oxydirt und  
auf Kosten der Wasser-  
dämpfe in der Glühhitze,

### 3. Section.

Werden beim Glühen  
in der Luft und auch von  
Wasserdämpfen oxydirt.  
Zersetzen das Wasser  
nur unter Mitwirkung  
von Säuren.

Mangan, Zink, Eisen,  
Zinn, Cadmium, Kobalt  
und Nickel.

Eisen, Nickel, Kobalt,  
Zink, Cadmium, Chrom  
und Vanadium \*).

### 4. Section.

Werden bei höherer  
Temperatur in der Luft  
oxydirt, aber nicht von  
Wasserdämpfen.

### 4. Section.

Werden bei der Glüh-  
hitze sowohl in der Luft  
als auch von Wasser-  
dämpfen oxydirt, zerset-  
zen aber das Wasser  
nicht unter Mitwirkung  
von Säuren.

a) Säuren bildende: Ar-  
senik, Molybdän, Chrom,  
Vanadium, Wolfram, Tan-  
tal, Antimon, Titan, Tel-  
lur; b) Basen bildende:  
Uran, Cerium, Wismuth,  
Kupfer und Blei.

Wolfram, Molybdän,  
Osmium, Tantalum, Ti-  
tan, Zinn, Antimon,  
Uran.

\*) Hier hat die Eintheilung den Fehler, dass die zwei  
letztgenannten von verdünnter Schwefelsäure nicht ange-  
griffen werden.

## 5. Section.

Metalle, deren Oxyde beim Glühen ihren Sauerstoff abgeben, und welche beim Glühen nicht den ganz schwach auf Wasserdämpfe zersetzen.

Quecksilber und Os-

## 5. Section.

Die Oxyde werden durch Hitze allein nicht zersetzt, aber sie wirken beim Glühen ganz schwach auf Wasserdämpfe.

Kupfer, Blei und Wismuth.

## 6. Section.

Absorbiren nicht Sauerstoff; ihre Oxyde werden in der Wärme vor dem Glühen reducirt.

Silber, Palladium, Natrium, Platin, Gold und Iridium.

## 6. Section.

Die Oxyde werden durch Hitze allein reducirt. Sie zersetzen bei keiner Temperatur das Wasser.

Quecksilber, Silber, Rhodium, Iridium, Platin und Gold.

Es ist offenbar, dass, wenn eine solche Eintheilung irgend einen wahren wissenschaftlichen Werth hätte, die Eintheilung von Regnault vor der von Thénard darin Vorzüge hat, dass die in jeder Section beigelegten Eigenschaften besser mit den Eigenschaften der dazu gehörigen Metalle übereinstimmen. In Thénard's 6ter Section befinden sich Palladium, Rhodium und Iridium, welche jedoch alle drei in einer höheren Temperatur oxydirt werden, wiewohl sie in einer noch höheren Temperatur ihren Sauerstoff wieder fahig lassen. Regnault hat seine Eintheilung auf Versuche gegründet, die er über das Verhalten der glühenden Metalle in darüber geleiteten Wasserdämpfen selbst angestellt hat. Diese Versuche hat er auch auf das Verhalten der Schwefelmetalle, unter denselben Umständen ausgedehnt.



Das Resultat seiner Versuche wird in Folgendem zusammengefasst:

Die Schwefelmetalle der *ersten Section* zersetzen dabei das Wasser und bilden schwefelsaure Salze.

Die Schwefelmetalle der *zweiten Section* verhalten sich auf dieselbe Weise.<sup>1</sup>

Die Schwefelmetalle der *dritten und vierten Section* geben Schwefelwasserstoff. Die, welche das Wasser zur Bildung von Oxyden zersetzen können, z. B. Zinn, entwickeln nebenher eine Portion freies Wasserstoffgas. Ist sowohl das Oxyd als auch das Schwefelmetall flüchtig, so werden sie mit einander verbunden und sublimirt, z. B. gibt Schwefelantimon sublimirten Crocus.

Die Schwefelmetalle der *fünften und sechsten Section* bringen schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas hervor, die sich einander in Schwefel und Wasser zersetzen. (Vielleicht ist es richtiger zu sagen, dass sie beim Glühen ihren Schwefel verlieren, und dass dieser sich mit dem Wasserdampf verflüchtige.)

Neues Metall, Donium.

Die Zahl der Metalle wäre beinahe um eins vergrößert worden. Richardson \*) hatte angegeben, dass er ein neues Metall in einem Mineral entdeckt habe, welches Davidsonit genannt und in der Nachbarschaft von Aberdeen gefunden worden ist. Das Metall erhielt durch Abkürzung des lateinischen Namens für Aberdeen, Aberdonia, den Namen *Donium*. Das Metall sollte 2 Oxyde haben, ein gelbbraunes und ein weisses, wovon das erstere 5,11 und das letztere 16,34 Procent

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 156.

Sauerstoff enthalten sollte. Diese Oxyde liessen  
 sich durch Wasserstoffgas reduciren und hinter-  
 lassen ein schmutzig blaues Pulver, welches beim  
 Reichen Metallglanz anzunehmen schien, beim  
 Rühren wie Zunder verglimmte, mit Chlorwasser-  
 säure aufbrauste und sich in ein weisses Pul-  
 ver verwandelte. Aus seinen Lösungen sollte es  
 gefällt werden: durch Schwefelwasserstoff hell-  
 gelblich, Ammonium-Sulfhydrat grün, und durch  
 Ammoniak weiss, in diesem Zustand war es in  
 kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak  
 löslich. Noch ein anderer Chemiker, Boase\*)  
 macht Anspruch auf Antheil an derselben Entdek-  
 ung, die er bei einem anderen Mineral von Lands-  
 gemacht habe. Die Eigenschaften sind die-  
 selben. Smith\*\*), welcher hierauf das Donium  
 dem Davidsonit darzustellen versuchte, er-  
 hielt zwar einen Körper, der in kleiner Menge  
 kohlensaurem Ammoniak löslich war, und durch  
 Sulfhydrat mit grüner Farbe gefällt wurde, aber  
 er wurde durch kaustisches Kali in Thonerde  
 und ein wenig Eisenoxyd zersetzt, womit auch  
 Richardson's und Boase's Beobachtung, dass  
 Doniumoxyd mit Schwefelsäure und Ammoni-  
 um Octaëdern krystallisire, und also Ammoni-  
 um liefert, sehr wohl übereinstimmt.  
 Mulder\*\*\*) hat die Umstände untersucht, wel-  
 che die bekannten Bewegungen veranlassen kön-  
 nen, die durch Kugeln von Kalium oder Natrium  
 auf der Oberfläche von reinem Quecksilber her-

Kalium.  
 Auf Quecksil-  
 ber.

vorgebracht werden. Die Metallkugel wird mit schnell rotirender Bewegung auf der Oberfläche des Quecksilbers hin und her geführt, welche sich mit Kalihydrat bedeckt, aber um das Kalium herum beständig rein erhält. Mulder fand, dass wenn das Kalium an der Wand des Gefässes stehen blieb, so dass es sich nicht mehr bewegte, davon nach allen Richtungen hin Hydrat ausströmt, gleichwie durch eine abstossende Kraft repellirt. Diese Kraft hält er für elektrischer Natur; dadurch entstehend, dass sowohl Kalium als Kali in Berührung mit Quecksilber positiv elektrisch sind, und sich daher einander abstossen. Wenn Kalium das Beweglichere ist, so wird das Hydrat fortgestossen, ist dieses das Beweglichere, so bewegt es sich schneller fort, als das Kalium, und wenn auf einem ungleichseitigen Kaliumstück auf der einen Seite mehr Hydrat gebildet wird, als auf der anderen, so geräth das Stück dadurch in eine rotirende Bewegung, dass diese Seite mit einer grösseren Kraft abgestossen wird, als die ist, welche auf die andere Seite wirkt. Eine vollkommen runde Kugel rotirt nicht. In wasserfreier Luft bewegt sich Kalium nicht, auch nicht in Sauerstoffgas, sondern das Kalium löst sich in dem Quecksilber allmählig auf, es wird amalgamirt und verschwindet. In feuchtem Stickgas entsteht die Bewegung wie in feuchter Luft. Daraus folgt also, dass die Oxydation hauptsächlich auf der Oxydation des Kaliums auf Kosten des Wassers beruht. Mulder leitet übrigens die Bewegung aus folgenden vereint wirkenden Kräften ab: 1) Aus der Oxydation des Metalls auf Kosten der Luft, 2) aus der auf Kosten des Wassers, 3) aus der

Repulsion zwischen dem Metall und Hydrat, 4) aus der Repulsion zwischen diesen und dem Wasserstoffgase, 5) aus der Amalgamation des Metalls und 6) aus der Repulsion zwischen dem Metall und dem Amalgam. Was die erste Kraft anbelangt, so scheint sie dazu nicht beizutragen, da v. Bunsdorff gezeigt hat, dass Kalium in trockner Luft und Sauerstoffgas sich metallisch erhält.

Walter \*) hat krystallisirtes Kalihydrat untersucht. Die Krystalle sind spitze Rhomboëder, an welchen die Kanten gewöhnlich durch Flächen ersetzt werden. Sie zerfliessen an der Luft mit grosser Schnelligkeit; dagegen verwittern sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Von Wasser werden sie unter Entwicklung von Kälte aufgelöst; mit stärkeren Säuren bringen sie aber eine starke Erhitzung hervor. In concentrirter Weinsäure lösen sie sich ohne Entwicklung von Wärme auf. Von flüssigem kaustischen Ammoniak werden sie unter Erzeugung von Kälte aufgelöst, wobei das Ammoniak in Blasen ausgetrieben wird, die aber weiter nach oben von der Flüssigkeit wieder absorbirt werden. Diese Krystalle bestehen aus 51,1 Kali und 48,9 Wasser =  $K + 5H$ . Das im luftleeren Raum verwitterte Hydrat verliert von diesem Wasser allmählig  $3\frac{1}{2}$  Atome; das, was zurückbleibt, wenn das Salz nichts mehr verliert, enthält 21,5 Procent Wasser =  $2K + 3H$ .

Krystallisirtes Kalihydrat.

Böttiger \*\*) hat bemerkt, dass, wenn man ein Stück Natrium entzweischneidet und die Stücke in Terpenthinöl legt, sich innerhalb weniger Minu-

Krystallisirtes Natrium.

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 192.

\*\*) Journ. für pract. Chemie VIII, 484.

ten auf den frischen Schnittflächen ein dem *Moirée métallique* ähnliches Krystallgewebe zeigt. Ich besitze eine Natriumkugel von der Grösse einer kleinen 'Walnuss', welche 18 Jahre lang in einem zugeblasenen Glasrohr gelegen hat und darin mit ein wenig Petroleum befeuchtet ist, die durch die Länge der Zeit auf der ganzen Oberfläche mit einem solchen *Moirée métallique* überzogen worden ist.

Krystallisirte  
Hydrate von  
Baryterde  
und Strontianerde.

Smith \*) hat Krystalle der Hydrate von Baryterde und Strontianerde analysirt. Die Krystalle des Baryterdehydrats wurden so analysirt, dass ein bestimmtes Gewicht derselben in schwefelsaure Baryterde verwandelt wurde. Dadurch fand er sie zusammengesetzt aus 49,1 Baryterde und 50,9 Wasser, was nahe mit  $Ba + 9H$  übereinstimmt. Werden diese Krystalle im Wasserbade erhitzt, so zerfallen sie zu einem weissen Pulver, welches zur Befreiung von kohlensaurem Baryt, nach dem Wägen, im Wasser gelöst, und mit Schwefelsäure gefällt wurde. Dieses Pulver bestand aus  $Ba + 2H$ . Das im glühenden Fluss geschmolzene krystallisirte Hydrat verlor beinahe genau 8 Atome Wasser, und hielt ein Atom zurück  $= Ba + H$ . Das krystallisirte Strontianerdehydrat bestand aus 1 Atom Strontianerde und 9 Atomen Wasser. Von diesem gingen bei  $+100^{\circ}$  8 Atome verloren und  $Sr + H$  blieb zurück. Hierbei bringe ich die Analyse von Phillips (Jahresb. 1837 S. 98) wieder in Erinnerung, welcher in den krystallisirten Hydraten beider 10 Atome Wasser fand.

Elektrone-

Vor einigen Jahren wurden im Mineralienhan-

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 87.

Stücke von einem vorgeblichen Meteorstein  
 kauft, in welchen Stromeyer Molybdän fand.  
 Menleute glaubten diese für Bruchstücke einer  
 Eisensau zu erkennen. Kürzlich hat Heine\*) sol-  
 che Eisensauen von Mansfeld analysirt, in wel-  
 chen er neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer,  
 Blei, Schwefel und Phosphor, 9 bis 28 Procent  
 Molybdän fand.

*gattige Me-  
 talle.  
 Molybdän in  
 Eisensauen.*

Anthon\*\*) hat gefunden, dass, wenn man  
 eine warme verdünnte Lösung von wolframsäu-  
 re mit Kali mit verdünnter Salpetersäure fällt, beim  
 Erkalten wasserhaltige Wolframsäure beinahe ge-  
 rade niederfällt, die nach dem Trocknen gelb-  
 lich, glänzend und durchscheinend, bisweilen  
 auch glänzend schwarz und undurchschei-  
 nend ist. Sie löst sich in 250 bis 300 Theilen kal-  
 tem Wassers, und unter fortgesetztem Kochen in  
 10 Theilen. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit  
 opalisirend. Zusatz einer stärkeren  
 Säure verändert sie nicht. Wird sie in frisch ge-  
 machtem Zustande unter Wasser aufbewahrt, so  
 wird sie bald blau, auch im Dunkeln, und das  
 Wasser violett. Ein wenig Chlor in dem Wasser  
 ändert solches. Wird die gefärbte Säure mit  
 Salpetersäure behandelt und nach dem Verdunsten  
 die Säure gegläht, so wird sie gelb, nimmt aber  
 an Gewicht nicht zu. Sie besteht aus 86,5 Wolf-  
 framsäure und 13,5 Wasser, oder  $= \ddot{W} + 2H$ . Auf  
 dieselbe Weise bereitete Scheele die Wolfram-  
 säure, in welcher sowohl die Gebrüder D'Elh-  
 u- als auch Bucholz Salpetersäure und Kali

*Wasserhalti-  
 ge Wolfram-  
 säure.*

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 178.  
 \*\*) Ebendas. IX, 6.

finden. Vielleicht hat die von Anthon angewandte Verdünnung ein davon abweichendes Resultat gegeben. Buchholz fand die von ihm gefällte Säure in 20 Theilen kochenden Wassers auflöslich. Die Angabe bedarf einer nochmaligen Prüfung.

Anthon schlägt im Uebrigen vor, die grossen Massen von Wolfram-Mineral, welche auf den Halden zu Zinnwald und Schlackenwald in Böhmen liegen, zur Bereitung von Malerfarben anzuwenden, nämlich zu einem Blau aus dem wolframsauren Ammoniak, welches in einem bedeckten Gefäss geglüht und hierauf in einem Strom Wasserstoffgas der Weissglühhitze ausgesetzt wird, um es tief blau zu erhalten. Diese Angabe scheint übereilt zu sein. Wolframsaures Ammoniak wird in einem bedeckten Gefäss erhitzt, schön dunkelblau, die Wolframsäure aber durch Wasserstoffgas zuerst zu einem braunen Oxyd und hierauf zu Metall reducirt, bei einer nicht grösseren Hitze, als welche in einem Glasrohr über der Spirituslampe erreicht wird. Die gelbe Farbe ist Wolframsäure von verschiedenem Farbenton, je nach verschiedenen, von ihm vorgeschlagenen Bereitungsmethoden.

Arsenikfreies  
Antimon.

Liebig \*) hat folgende Methode zur Bereitung eines arsenikfreien Antimons angegeben. Man bereitet sich nach Berthier einen Regulus aus 100 Theilen Antimonium crudum, 42 Th. Eisenspänen, 10 Th. wasserfreien schwefelsauren Natrons und 2 Th. Kohle, die wohl vermischt zu-

---

\*) Ann. der Pharm. XIX, 22,

sammengeschmolzen werden, und 60 bis 62 Th. Regulus liefern. Man kann auch den im Handel vorkommenden Regulus anwenden. 16 Th. Regulus werden gröblich zerstoßen, mit 1 Th. Antimonium crudum und 2 Th. trocknen kohlensauren Natrons vermischt, und darauf das Gemenge in einem hessischen Tiegel eine Stunde lang geschmolzen erhalten. Hierbei werden auf Kosten des zugesetzten Schwefelantimons Schwefelsalze von Antimon und Arsenik mit Schwefelnatrium gebildet, während das im Regulus enthaltene Arsenik das Antimon aus dem Schwefelsalz ausfällt und an dessen Stelle tritt; aber auch das Blei, Eisen und Kupfer scheiden das Antimon aus der Schwefelverbindung und schmelzen mit dieser zusammen. Die erstarrte Masse wird herausgenommen, und das Metall von der leberbraunen Schlacke absondert. Das Metall hält noch Portionen von diesen Schwefelverbindungen zurück, wovon es durch zwei mal wiederholtes einstündiges Umschmelzen, das erste Mal mit  $1\frac{1}{2}$  Theil und das zweite Mal mit 1 Theil kohlensauren Natrons, befreit wird. Die Schlacke der ersten Umschmelzung ist hellbraun, die der zweiten nur hellgelb.

Das Metall ist nun absolut frei von Arsenik, Eisen und Kupfer, von silberweisser Farbe, ausgezeichnetem Glanz und körnigem Bruch, wenn es nicht schnell abgekühlt ist, in welchem Fall er blättrig ist. Von 16 Theilen so behandelten Regulus erhält man 15 Theile reines Metall wieder. Liebig hält diese Reinigungsmethode für weit weniger kostspielig, als die anderen früher vorgeschlagenen.



dem Boden vor sich gehen liesse, und in einem gewissen Zeitpunct das Geschmolzene ausgießen, weil dann zwischen den Krystallen weniger Luft bleiben bliebe; indessen könnten dadurch practische Uebelstände herbeigeführt werden. Die Operation soll grosse Ersparung an Blei bewirken, denn der Verlust dadurch von 7 auf 2 Procent erniedrigt wird, ausser dass Zeit und Brennmaterial erspart werden.

**Kohlenstoff-  
silber.**

Regnault \*) hat gezeigt, dass dasselbe **Kohlenstoffsilber** =  $\text{Ag}_2\text{C}$ , welches entsteht, wenn eine kochende Lösung von brenztraubensaurem Silberoxyd gelb und zersetzt wird, auch auf eine andere Weise erhalten werden kann. Er erhielt durch Erhitzen des maleinsauren Silberoxyds in einem Porcellantiegel, wobei die Zersetzung gelinder Explosion erfolgte, und dieses **Kohlenstoffsilber** zurückblieb, welches mit Ammoniak und hierauf mit Wasser gewaschen werden muss, um es von unzersetztem Salz zu befreien. Es bestand aus 90 Theilen Silber und 10 Theilen **Kohlenstoff**.

**Zinn.**  
**Rothe und  
lilla Farbe  
seines Oxyds.**

In England verkauft man eine schöne rothe Farbe zum Porcellan-Malen, von der das Porcellan eine blutrothe Farbe erhält. Diese Farbe von Malaguti \*\*) analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

Zinnoxid . . . . .	77,80
Kalkerde . . . . .	13,21
Kieselerde . . . . .	2,87
Thonerde . . . . .	1,90

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 306.

\*\*) Ebendas. LXI, 433.

Chromoxyd . . . . .	0,50
Chromsaurer Kalkerde	0,26
(Feuchtigkeit . . . . .	0,91)
(Verlust . . . . .	0,55)
	<hr/> 100,00

Diese Farbe konnte von vollkommen gleicher Beschaffenheit dadurch nachgemacht werden, dass 100 Th. Zinnoxid, 34 Th. Kreide, 1 bis 1½ Th. grünes Chromoxyd oder 3 bis 4 Th. zweifach-chromsaurer Kali, 5 Th. Kieselerde und 1 Th. Thonerde innig vermischt und 2 bis 3 Stunden rothglühend erhalten wurden.

Zinnoxid mit Chromoxyd gibt keine rothe Farbe. Dazu ist die Kalkerde nothwendig. Die Kieselerde und Thonerde tragen zur Erhöhung der Farbe bei. Durch mehr Kalkerde und Chromoxyd wird die Farbe immer tiefer und zuletzt kastanienbraun. Die geglühte Masse wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure gelinde sauer gemacht ist, ausgewaschen, wobei die schmutzige Farbe verschwindet, und schön rosenroth wird. Beim Glühen der Masse ist der Einfluss der Luft indifferent und sie färbt sich einerlei in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas und im luftleeren Raume.

Malaguti's Ansicht dieses Processes ist, dass ziansaure Salze von Kalkerde und Chromoxyd gebildet werden, wobei das letztere die Farbe liefert.

Eine andere lilla farbene Verbindung von Zinnoxid brachte er mit blossem Chromoxyd (= 100 Theile Sn auf 2 Theile Cr) durch mehrstündiges Glühen in einer Temperatur von 150° des Wegd.

Pyrometers hervor. Diese Farbe ist schön und kann in der Oel-, Tapeten- und Fayence-Malerei angewendet werden. Sie ersetzt die vegetabilischen Lackfarben, welche in den ersteren Fällen gebraucht werden, und sowohl theuer als vergänglich sind.

*Blat.*  
Oxydations-  
grade dessel-  
ben.

Suboxyd.

Bleioxydhy-  
drat.

Winkelblech\*) hat sehr aufklärende Versuche über die Oxydationsstufen des Blei's angestellt. Bei Versuchen, die Zusammensetzung des durch Destillation des oxalsauren Bleioxyds erhaltenen angeblichen Bleisuboxyds zu bestimmen, fand er, dass es durch Reduction mit Wasserstoffgas 98½ Procent Blei gab. Dabei wurde so viel Wasser erhalten, dass es 0,97 eines Procents Sauerstoff entsprach. Das Uebrige vom Verlust war Kohlensäuregas. Es zeigte sich, dass das dunkelgraue Pulver nichts anders als ein Gemenge von fein zertheiltem metallischen Blei und einer kleinen Menge kohlensauren Bleioxyds war. Um die Frage zu entscheiden, ob ein Bleioxydhydrat existire oder nicht, wurde sowohl essigsaures als salpetersaures Bleioxyd mit kaustischem Kali im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen, scharf getrocknet und geglüht; dabei verlor er von 3,1 bis 3,5 Procent an Gewicht, was ungefähr mit  $Pb^2H$  übereinstimmt; aber dieser Verlust war nicht Wasser, sondern in einem Fall salpetrige Säure und in dem anderen brenzliche Substanzen, zum Beweis, dass er von einem Rückstand von Essigsäure, die selbst durch den grossen Ueberschuss von Kali nicht wegge-

\*) Ann. der Pharmac. XXI, 21.

nommen war, und eben so wenig von verdünnter Schwefelsäure ausgetrieben wurde, herrührt. Wurden diese Gemische aber bis zum Kochen erhitzt, so veränderte das Oxyd sein Ansehen, es ging aus dem Weissen in gelbe glänzende Blättchen über, und war nun reines Bleioxyd. Er fand, dass das bei einem grossen Ueberschuss von Kali in der Kälte erhaltene Oxyd durchaus nicht frei von Säure war, in der Wärme aber, auch bei einem geringen Ueberschuss von Kali, frei von Säure wurde. Daraus folgt also, dass ein Bleioxydhydrat nicht existirt. Wenn das feinschuppige Oxyd mit Wasserstoff in einer Temperatur, bei der das Blei nicht zusammenschmilzt, reducirt wurde, so blieb das Blei in Gestalt der Blättchen zurück, und konnte in der Luft entzündet werden, wobei es wie Zunder brannte.

Das Blei hat ein Oxyd, welches aus 2 Atomen Blei und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Dieses wird erhalten, wenn der aus Bleizucker durch kaustisches Kali erhaltene und wohl ausgewaschene Niederschlag in Kali aufgelöst, und diese Lösung mit kaltem, kalkfreiem chlorigsäuren Kali oder Natron vermischt wird. Nach einer Weile beginnt ein gelbes, allmählig röthlich werdendes Oxyd niederzufallen. Nach dem Waschen ist es ein feines, nicht krystallinisches, rothgelbes Pulver, welches hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhält. Oxalsäure und Ameisensäure werden davon mit Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure scheiden Supéroxyd daraus ab, concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet damit für einen Augenblick ein lösliches gelbes Chlorid, welches

Bleisuper-  
oxydul.

bald darauf in Chlorblei und Chlorgas zersetzt wird. Es enthält 96,54 Procent Bleioxyd und 3,46 Procent Sauerstoff =  $\text{Pb}$ . Die Mennige ist =  $\text{Pb} + \text{PbO}_2$  enthält also 1 Atom Oxyd und 1 Atom Superoxydul.

Nickeloxydul.

Erdmann \*) hat durch weitere Versuche das bestätigt, was wohl auch schon vorher für wahrscheinlich gehalten wurde, dass nämlich Bucholz's erbsengelbes Nickeloxydul, welches aus sublimirtem Chlornickel durch Alkali erhalten werden sollte, nicht existirt, sondern wahrscheinlich ein Gemenge gewesen ist von wirklichem Oxyd mit unzersetztem Chlornickel, welches im sublimirten Zustande der Wirkung des Alkali's so widersteht, dass mehrere Monate zu seiner völligen Zersetzung vergehen, wenn diese nicht durch Wärme unterstützt wird.

Eisen.  
Veränderter elektrochemischer Zustand desselben durch den Einfluss von Salpetersäure.

Schönbein \*\*) hat in einer Reihe von kleineren Abhandlungen seine Erfahrungen über den veränderten Zustand, in welchen das Eisen sowohl durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure als auch unter anderen von ihm entdeckten Umständen versetzt wird, mitgetheilt.

Die Hauptsumme von Schönbein's Versuchen kann in Folgendem zusammengefasst werden: Eisenspäne, mit höchst concentrirter Salpetersäure von 1,5 übergossen, so dass sie davon bedeckt sind, werden von der Säure nicht angegriffen, wohl aber, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure übergiesst oder mit so wenig Salpe-

\*) Journ. für prakt. Chemie VII, 249.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 390, 590. XXXVIII, 444, 492. XXXIX, 122.

Säure, dass sie davon nur befeuchtet werden. Was erklärt diese Erfahrung durch die Annahme, dass die Bestandtheile der concentrirten Säure mit grösserer Kraft zusammengehalten würden, als die der verdünnten, daher die Zersetzung nicht eintreten vorgehe, als bis die Säure verdünnt wird. Ist dieses richtig, so dürften die Eisenspäne von der Säure nicht angegriffen werden, wenn sie nur bloss befeuchtet sind, und die Säure müsste auflösen, wenn dieselbe nachher verdünnt wird; dass dieses geschieht nicht, wie Schönbein nun sagt hat, und wie bereits aus älteren Versuchen bekannt war. Braconnot nimmt an, dass die Unlöslichkeit des salpetersauren Salzes in concentrirter Salpetersäure die Ursache sei, in der Art, wie z. B. Blei zwar in Salpetersäure, aber nicht in einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure löslich ist. Dass jedoch auch diese Erklärung nicht die richtige ist, erweist uns dem eben Angeführten, dass ein Zusatz von Wasser der Säure nicht das Vermögen ertheilt, das Eisen, welches mit der concentrirten Säure übergossen gewesen ist, aufzulösen. Die richtige Erklärung ist, dass das Eisen durch die Wirkung mit der concentrirten Säure in einen andern Zustand geräth, der bis jetzt noch räthselhaft ist, zu dessen Lösung aber Versuche im Wege, welchen Schönbein eingeschlagen hat, führen werden. Diesen Zustand, worin das Eisen bestehen mag, nennt er den *passiven Zustand* des Eisens, als Gegensatz von dem *activen*, oder dem Zustand, in welchem das Eisen von concentrirter Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht angegriffen wird. Der passive Zustand des Eisens aus-

sert sich im Uebrigen durch Folgendes: aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt es das Kupfer nicht; mit Platin oder Silber bildet es kein wirksames hydroelektrisches Paar; in diesem Zustand als Entlader der elektrischen Säule durch Flüssigkeiten angewendet, entwickelt es Sauerstoffgas und oxydirt sich nicht; und überhaupt kann gesagt werden, dass das Eisen zur Natur eines edlen Metalls übergegangen sei, und es wäre von grosser technischer Wichtigkeit, wenn man Massen von Eisen diesen Zustand in der Art beibringen könnte, dass er beständig bliebe, gleich der magnetischen Polarität im Stahl. Dieses ist jedoch nicht der Fall, wenigstens gegenwärtig noch nicht.

Nach Schönbein kann der passive Zustand auf folgende Arten hervorgebracht werden:

1) Durch Glühen und Anlaufen. Dabei ist es nicht bloss das Glühen, welches wirkt, denn geschieht das Glühen in Wasserstoffgas, und man lässt das Eisen darin erkalten, so ist es activ. Wird ein Eisendraht von beliebiger Länge (Schönbein nahm einen 50 Fuss langen) an dem einen Ende geglüht, so dass er anläuft, und mit dem andern Ende in eine Säure von 1,35 specif. Gewicht getaucht, die anderes Eisen mit Leichtigkeit angreift, so wird er bei keiner Temperatur unter  $+70^{\circ}$  angegriffen. Gegen  $+80^{\circ}$  aber geht das Eisen in den activen Zustand über. Der ganze Eisendraht ist von diesem Augenblick an passiv, so dass, wenn man das andere Ende, oder den ganzen Draht zusammengewickelt in die Säure legt, er nicht angegriffen wird. Wird dagegen das ungeglühete Ende zuerst in die Säure getaucht,

so ist es noch activ, so dass also erst das Eintauchen des geglüheten Endes in die Säure den passiven Zustand hervorbringt. Nachdem dieser einmal hervorgebracht ist, geht ein, um das ungeglühete Ende fest umgewundener activer Eisendraht ebenfalls in den passiven Zustand über. Die Verbindung zwischen beiden Eisendrähten kann durch ein Stück Platin bewerkstelligt werden, und dennoch bleiben beide passiv. Bei allem diesen ist es jedoch nöthig, dass das geglühete Ende in der Säure bleibe, denn wird es früher herausgenommen, bevor man den angebundenen Eisendraht in die Säure taucht, so findet man den letzteren activ. Wird ein activer Eisendraht unter leiser Berührung gegen den passiven in die Säure geschoben, so wird der vorher active passiv.

2) Wird ein passiver Eisendraht fest um einen Platindraht gewunden, und dieser zuerst in die Säure getaucht und darauf der Eisendraht, so wird das Eisen passiv. Taucht man einen Eisendraht ein paar Linien tief in eine Platinlösung, oder befestigt man daran ein Stückchen Goldblatt, taucht darauf dieses Ende zuerst in die Säure, und das andere hernach, so ist der Eisendraht seiner ganzen Länge nach passiv.

3) Wird ein activer Eisendraht mit dem einen Ende zuerst in eine Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. und hierauf, ohne dass er abgespült oder abgetrocknet wird, in eine Säure von 1,35 spec. Gew. getaucht, so ist er passiv, und kann seiner ganzen Länge nach in die Säure gelegt werden, ohne dass er angegriffen wird. Wird aber die stär-



kere Säure vorher ab gespült oder abgetrocknet, so findet man ihn activ.

Die Salpetersäure, womit diese Versuche gemacht werden, braucht nicht so stark zu sein, wie 1,35; sie kann noch schwächer sein, bis zu welchem Grade aber, ist durch Versuche noch nicht bestimmt. Eine Säure von 1,5 spec. Gew., die mit 15 Theilen Wasser und darüber verdünnt wird, greift das Eisen an, es mag am Ende gegläht oder mit Platin oder Gold überzogen sein, und nimmt also an der Hervorbringung eines passiven Zustandes keinen Theil.

4) Taucht man einen activen Eisendraht in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., so wird er heftig angegriffen; wird er aber nach einer secondslangen Einwirkung herausgenommen, einige Augenblicke in der Luft gehalten und von Neuem in die Säure getaucht, so ist die Einwirkung schwächer, und wiederholt man das Eintauchen und Herausnehmen noch 3 bis 4 mal, so ist der Draht ganz passiv geworden. Man hat angegeben, dass das Eisen durch einige Augenblicke lange Einwirkung von flüssigem kaustischen Ammoniak auch passiv werden sollte. Dies scheint Schönbein nicht versucht zu haben.

5) Setzt man einen activen Eisendraht einige Augenblicke in Berührung mit dem positiven Pol der elektrischen Säule, so ist er passiv, und wird er hierauf als Leiter von diesem Pol zur Zersetzung der Salpetersäure von irgend einem Verdünnungsgrade, oder Auflösungen anderer Säuren in Wasser, die bereits in leitender Verbindung mit dem Pole sich befinden, angewendet, so entwickelt er Sauerstoffgas; wozu aber erfor-

derlich ist; dass er vorher allein erst den  $+$  Pol berührt hat, und hierauf durch Einführung in die Flüssigkeit, wie man zu sagen pflegt, die Kette schliesst. Kommt er einen Augenblick in Berührung mit dem  $-$  Auslader, und dient dem elektrischen Strom unmittelbar zum Durchgang, so ist der passive Zustand aufgehoben, wenn sie wieder getrennt werden; kann aber auf dieselbe Weise, wie zum ersten Male, von Neuem wieder hervorgerufen werden; so wie er auch durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen wiederkehrt, wenn Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. die Flüssigkeit ist, die von der Säule zersetzt wird. Schönbein hat ferner gefunden, dass der Eisendraht bei der Ausladung der Säule durch eine alkalische Flüssigkeit stets Sauerstoffgas entwickelt und sich in passivem Zustande befindet, in welcher Ordnung er auch in die Flüssigkeit eingesetzt wird; dass er dagegen, wenn auch vorher passiv, durch Berührung mit dem  $+$  Pole in einer Lösung von Kochsalz oder anderen Haloidsalzen activ wird.

Dieses Verhalten des Eisens bei Berührung mit den ungleichen Polen der Säule ist einer von den Kapital-Versuchen in dieser Reihe von interessanten Forschungen, und darin liegt der Kern zur klareren Entwicklung vieler Ansichten über viele unausgemittelte Verhältnisse der Elektrizität. Schönbein hat indessen nicht versucht, von dem Angeführten eine andere Erklärung zu geben, als die früher angenommene Meinung, dass das beobachtete Phänomen elektrischer Natur sei. Bevor ich den Bericht über die übrigen Versuche Schönbein's fortsetze, will ich an-

führen, was mir daraus zu folgen scheint, weil jeder Bericht von Thatsachen leichter fasslich wird, wenn er einen Verbindungsfaden hat, durch welchen man sich, mit Recht oder Unrecht, das eine aus dem anderen herleiten zu können glaubt.

Wir haben schon längst diese Veränderung in dem Zustande des Eisens für eine vorübergehende Veränderung in dem elektrochemischen Zustande des Metalls gehalten, wodurch es von dem elektropositiven Zustande, in welchem es sich gewöhnlich befindet und welchen wir hier den activen nennen, zu einem elektronegativen übergeht. Wir zogen diesen Schluss aus dem Aufhören der Verwandtschaften des Eisens und dem Aufhören seines Vermögens, mit anderen elektronegativen Metallen den hydroelektrischen Strom hervorzubringen. Hier wird dieses Verhalten deutlich dargelegt. Das positive Polende der elektrischen Säule kann als ein elektropositives Metall par-Excellence betrachtet werden; mit diesem muss das Eisen, wie jedes andere Metall, elektronegativ werden. Der Unterschied liegt nur darin, dass das Eisen das Vermögen besitzt, den neuen Zustand in einem höheren Grade zu behalten, als andere Metalle, gleichwie es das Vermögen besitzt, die magnetische Polarität unter gewissen Umständen fest zu halten. In diesem neuen Zustande verbindet es sich nicht mehr mit dem Sauerstoff der Flüssigkeit, wovon es berührt wird, sondern dieser wird durch den elektrischen Strom gasförmig angetrieben, und das Eisen ist so zu sagen ein anderes Metall geworden. Es ist ganz dasselbe, als wenn Metalle in hydroelektrischen Paaren, z. B. Zink und Silber, umgekehrt in eine kräftige

elektrische Säule gelegt werden; das Silber wird oxydirt und das Zink entwickelt Wasserstoffgas, und dieser Zustand dauert, nach Versuchen von Marianini, De la Rive, u. a., noch eine Weile fort, nachdem die Metalle herausgenommen worden sind, so dass, wenn wir Marianini's Angabe vertrauen dürfen, das Zink mit dem Silber im ersten Augenblicke nach der Anwendung als hydroelektrisches Paar, einen schwachen elektrischen Strom gibt in entgegengesetzter Richtung mit dem, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen Statt findet. Hiernach scheint es, dass eine solche Veränderung in der elektrochemischen Natur der Metalle eine allgemeine Eigenschaft derselben sei, und dass es eigentlich nur die längere Fortdauer beim Eisen ist, die uns auffällt. Dieser Umstand zeigt nun die Ursache des vorher unerklärlichen Verhaltens, dass Eisendrähte, als positive Leiter in der elektrischen Säule, bisweilen oxydirt werden, bisweilen aber Sauerstoffgas entwickeln, wie bereits Hisinger und ich bei unseren Versuchen über die zersetzende Einwirkung der elektrischen Säule auf Säuren und Salze beobachtet haben. (Gilbert's Ann. XXVII, 270.) Schönbein's angeführte Versuche enthalten ausserdem einen ferneren Beweis für die, ausser von mehreren Aelteren, zuletzt von De la Rive und Faraday wahrscheinlich gemachte Meinung, dass in den hydroelektrischen Erscheinungen nicht ein einziger Strom seinen Kreisgang durch das Ganze mache, sondern von einer begrenzten Polarität zwischen den Metallen und der Flüssigkeit gefolgt sei, indem durch die Beweglichkeit und Umsetzung der Bestandtheile der letzteren eine Aus-

ladung in den Berührungs-Flächen entsteht, wovon die Elektrizität in den Metallen, zur Hervorbringung neuer Polaritäten in denselben, in beständiger Bewegung erhalten wird. Dadurch sehen wir die Hindernisse ein, welche entstehen, wenn die Flüssigkeit in mehreren Lagen abwechselt mit einem einzigen Metall, worin nur die Polarität der Flüssigkeit wirken muss ohne Unterstützung von Contact zwischen zwei Metallen, die selbst durch diese in der erforderlichen Richtung polarisch werden. Hierbei trifft jedoch der besondere Umstand ein, dass der Eisendraht, welcher in dem vorhergehenden Versuche Sauerstoffgas entwickelte, beständig der positive Polpunct gegen die Flüssigkeit ist, und dessen ungeachtet seinen erlangten neuen Zustand behält; dagegen aber von dem Augenblick an, in welchem er den entgegengesetzten Leiter vom — Pol berührt, wobei er die Rolle wechselt und ein integrierender Theil der Metalle wird, die die Polarität mit den zwei äussersten Polpaaren auswechseln und von  $\pm E$  in entgegengesetzten Richtungen durchfahren werden, die neu erhaltene elektrochemische Beschaffenheit verliert. Die Eigenschaft des Eisens, bei der Ausladung der elektrischen Säule durch Alkalien Sauerstoffgas zu entwickeln, wenn es der Leiter vom positiven Pole ist, zeigt, dass das positiv elektrische Alkali das Vermögen besitzt, das Eisen in den elektronegativen oder passiven Zustand zu versetzen, gleichwie das Aufhören des zuvor hervorgebrachten passiven Zustandes bei der Zersetzung des Kochsalzes, u. s. w., zeigt, dass Chlor und Salzbilder, welche ausgezeichnet elektronegatig sind, ihn zerstören, was vielleicht auch mit

der Sauerstoff der Fall sein würde, wenn er wie  
 in der Flüssigkeit bleiben könnte.

Wir kommen nun wieder auf Schönbein's  
 Versuche zurück; sie betreffen das Aufhe-  
 ben des hervorgebrachten Zustandes, und sind  
 weniger interessant, als die vorhergehenden.  
 Dieser Zustand allmählig von selbst aufhört,  
 aus älteren Versuchen bekannt; von Schön-  
 bein scheinen darüber keine Versuche angestellt  
 zu sein, die von ihm angeführten betreffen nur  
 Zustands-Veränderung unter Umständen, die  
 seiner Unterhaltung beitragen.

Der negative Zustand im Eisen hat, nach der  
 gleichen Art, auf welche er erregt worden ist,  
 gleiche Beständigkeit. So erhält er sich am  
 besten an einem Eisendraht, dessen Ende entwe-  
 der abwechselnd eingetaucht und herausgenommen,  
 oder beim Eintauchen geglüht, oder mit Platin oder  
 Silber überzogen worden ist, weniger gut an ei-  
 nem Eisendraht, der durch Berührung mit diesem  
 activ geworden ist, welche Schönbein der  
 ersten wegen, secundäre passive Drähte nennt.  
 Die ersteren verlieren, so lange sie in Berührung  
 mit der Säure sind, ihren früheren passiven Zu-  
 stand nicht eher, als bis die Säure nahe bis zu  
 dem Kochpuncte erhitzt worden ist, wobei er  
 aufhört, ohne wiederzukehren, so dass das Ei-  
 sen fortfährt aufgelöst zu werden. Die letzteren  
 können auf folgende Arten activ gemacht  
 werden:

- 1) Wenn man einen Theil des Drahts, wel-  
 cher sich ausserhalb der Säure befindet, heftig  
 kühlt.
- 2) Wenn zwei passive Drähte, die in dersel-

ben Säure stehen, in der obersten Fläche der Säure mit einander in Berührung kommen. Im Augenblick fangen sie an, aufgelöst zu werden.

3) Wenn ein anderer, entweder activer Eisendraht, oder ein Draht von Kupfer, Zinn, Zink u. s. w., welcher im Begriff steht, von der Säure aufgelöst zu werden, einen secundär passiven Draht ausserhalb der Säure berührt.

4) Wenn der passive Draht entweder innerhalb oder ausserhalb der Säure von einem anderen Metalldraht, der in Begriff steht aufgelöst zu werden, berührt wird. Diese Versuche scheinen einen Einwurf gegen die elektrische Ansicht zu enthalten, womit die Erscheinungen im Vorhergehenden erklärt wurden; denn das Metall, welches in der Flüssigkeit gelöst wird, wird gegen diese positiv, und das vorher negative Eisen müsste dann um so viel mehr positiv werden, als es dadurch ein hydroelektrisches Paar, von einem positiv und einem negativ elektrischen Metall, und einer sehr activen Flüssigkeit bildet. Aber auch zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs enthalten Schönbein's Versuche den Schlüssel im folgenden Versuche. Wird ein activer Eisendraht in Gestalt eines U gebogen, und in der Biegung, in leitender Verbindung, ein Platindraht befestigt, so wird dieser gebogene Eisendraht zufolge den vorhin unter 2. angeführten Umstände, die die Passivität einleiten, negativ elektrisch, wie das Platin, sobald dieses zuerst und dann der Eisendraht in die Säure getaucht wird. Hier haben wir dasselbe Verhalten von einem natürlich electropositiven Metall, einem elektronegativen Metall und einer activen Flüssigkeit, worin jedoch der

Eisendraht gleichwohl, trotz seiner primitiven Anlage, den negativen Zustand des Platins annimmt und behält, gleichwie im Vorhergehenden ein secundär negativer Eisendraht, von einem gegen die Flüssigkeit positiven Draht von Eisen oder einem anderen Metall berührt, sogleich den positiven Character von diesem annimmt. Berührt man dann, nachdem der U förmige Draht in die Säure eingesetzt ist, den einen Schenkel desselben in der Säure (ausserhalb derselben wirkt er nicht) mit einem in die Säure gestellten activen, d. h. mit einem gegen die Säure positiven, Draht; so wird der berührte Schenkel activ, d. h. er erhält den elektrischen Zustand des berührenden Metalls, und wird aufgelöst; der andere Schenkel aber behält den elektrischen Zustand des Platins, so lange er in der Säure bleibt. Wird der Platindraht aus der Säure genommen oder von dem Eisen getrennt, so nimmt der ganze Eisendraht den elektrischen Zustand des activen Drahts an, und wird aufgelöst. Schönbein führt ferner folgende schöne Thatsache an: Taucht man einen U förmig gebogenen Eisendraht mit beiden Enden in Salpetersäure, und zieht ihn 5 bis 6 mal, oder bis er völlig passiv geworden und beim Eintauchen in die Säure nicht mehr angegriffen wird, abwechselnd heraus, und berührt ihn dann in der Säure einen Augenblick mit einem activen Draht, so kommt er in den activen Zustand; aber dieser Zustand kommt nicht sogleich auf einmal. Man sieht eine heftige Einwirkung der Säure, die ungefähr eine Secunde dauert und von einer wolkigen Masse von Bläschen, die vom Draht abgestossen werden, begleitet ist, dann eben so lange Zeit aufhört und



wiederkehrt, gewöhnlich in immer kürzeren Zwischenräumen, bis er am Ende in einen ununterbrochenen activen Zustand übergeht. Stellt man den Versuch mit mehreren, in derselben Flüssigkeit stehenden Drähten an, so zeigt sich daran das Phänomen eben so, aber nicht in denselben Zeitmomenten; gibt man aber allen einen gemeinschaftlichen elektrisch leitenden Berührungspunct, so erfolgen die Intermissionen bei allen in demselben Augenblick. Bisweilen geschieht es, dass diese Intermissionen mit dem Uebergang zur völligen Passivität endigen. Schönbein hat keine Erklärung dieses Phänomens versucht. Sie scheint mir jedoch in der elektrischen Ansicht, und in Verbindung mit dem beobachteten Verhalten der Biegung des Eisens gegeben zu sein, den elektrischen Zustand des Metalls anzunehmen, wovon es berührt wird. Wenn nicht die ganze Masse querdurch auf ein Mal activ wird, wie es bei einer fortdauernden Berührung mit dem activen Metall der Fall sein sollte, sondern nur ein Theil, dessen Grösse von der verschiedenen Dauer der Berührung und der verschiedenen positiven Intensität des positiven Metalls bestimmt wird, so bleibt ein Conflict zwischen dem, was das noch übrig bleibende Passive von seinem Zustand, sowie das Active von dem seinigen mitzuthellen hat, begleitet von elektrischen Strömen in dem Eisendraht, welche die Oberfläche in kurzen Zwischenräumen abwechselnd passiv und activ machen, bis einer von beiden Zuständen die Oberhand gewonnen hat. Wenn diese Art zu sehen richtig ist, so muss es durch Anwendung eines ungleichen determinirten Zustandes von Passivität bei dem einen Draht,

und durch einen verschiedenen Grad von Activität gegen die Säure bei dem anderen, unter Berücksichtigung der verschieden langen Dauer der Berührung unter sich, nach Belieben im Voraus bestimmt werden können, ob der berührte Draht am Ende activ bleiben oder zu einem passiven zurückgehen soll. Die Intermissionen gehen immer von der Oberfläche der Säure aus, also von dem Stück Metall, welches von der Tendenz der Säure, den Eisendraht positiv zu machen, nicht afficirt ist, und dieses, in Verbindung mit der Beobachtung, dass mehrere mit einander in leitende Berührung gesetzte Drähte die Intermissionen gleichzeitig bekommen, zeigt, dass es auf elektrischen Strömen innerhalb des Metalls beruht. Bei erhöhter Temperatur und vermehrter Verdünnung der Säure werden diese Intermissionen immer weniger bemerkbar, aus dem Grunde, weil unter diesen Umständen die Säure selbst dazu beiträgt, den Zustand des Eisens aus dem passiven in den activen umzukehren.

Andere Erklärungen dieser Phänomene sind von Faraday\*) und Mousson \*\*) aufgestellt worden. Faraday, welcher Schönbein's Versuche wiederholt und richtig befunden, so wie auch Verschiedenes von Interesse hinzugefügt hat, wiewohl das Meiste davon bereits schon von Wetzlar und Herschel wahrgenommen worden war, scheint die beobachteten Erscheinungen von einem Uebergang von Eisenoxyduloxyd auf der Oberfläche des Metalls herzuleiten, wodurch die Einwirkung der

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 57, 122.

\*\*) Poggend. Ann. XXXIX, 330.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Säure mechanisch gehindert würde. Aber die Unzulänglichkeit dieser Erklärung, die er eigentlich gab, als nur erst ein geringer Theil von Schönbein's Versuchen bekannt geworden war, hat Schönbein genügend nachgewiesen, und wird auch leicht von Jedem eingesehen, der von diesen Erscheinungen eine vollständigere Kenntniss nimmt. Uebrigens fügt Faraday selbst hinzu, dass hierin etwas von derselben Art wie in den angeführten Versuchen von De la Rive und Marianini liegen könne.

Mousson hat auf eine ähnliche, jedoch andere Weise diese Erscheinungen zu erklären versucht, durch die Annahme nämlich, dass eine Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt ist, nicht die Eigenschaft besitzt, gewisse Metalle anzugreifen, und dass die ganze Sache darauf beruhe, dass sich um das eingetauchte Eisen eine Schicht von dieser Verbindung bilde, bei Anwendung einer Säure von einer gewissen Concentration. Mousson geht von der Erfahrung aus, dass concentrirte Salpetersäure nicht das Zinn oxydirt; aber dieses Factum kann nicht mit dem Verhalten des Eisens verglichen werden. Es beruht auf der Erklärung, welche Braconnot davon gegeben hat, dass nämlich salpetersaures Zinnoxid unlöslich in concentrirter Salpetersäure ist, gleichwie das Blei in einem Gemisch von dieser Säure und Schwefelsäure, und Silber in einem Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Bei der Behandlung des Zinns mit Salpetersäure erhält man wohl nur Zinnoxid als Endresultat, und dieses ist sowohl in concentrirter, als auch in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aus dem Endre-

sultate darf man aber nicht das beurtheilen, was vorhergeht; denn wenn Zinn von Salpetersäure aufgelöst wird, so bilden sich zwei Salze, salpetersaures Zinnoxidul und salpetersaures Ammoniak; so lange die Säure nicht den Verdünnungsgrad erhalten hat, dass diese aufgelöst werden können, werden sie nicht gebildet, nachdem sie sich aber auf der Oberfläche des Zinns gebildet haben, wird das eine davon durch Vermischung mit freier Säure zerstört und in eine eigenthümliche isomerische Modification von Zinnoxid, welche die Salpetersäure bewirkt, verändert. Deswegen wirkt auch eine weniger verdünnte Säure auf Zinn, die nicht auf negatives Eisen wirkt, woraus man deutlich einsieht, dass diese Verhältnisse von verschiedener Art sind. Wäre Mousson's Erklärung richtig, so brauchte man bloss die Flüssigkeit in eine rotirende Bewegung zu versetzen, um die Säure an dem Eisen zu wechseln, wenn man die Einwirkung fortsetzen wollte. Dass dieses aber nicht geschieht, ist bekannt. Mousson's Erklärung zeigt ausserdem nicht, wie das Eisen in einer alkalischen Flüssigkeit Sauerstoffgas entwickeln kann, wenn diese auch so schwach wie Kalkwasser ist, wo ich doch selbst gefunden habe, dass von dem elektrischen Strome am Eisen, als positiven Leiter, Sauerstoffgas entwickelt wird.

Vogel \*) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Stahl, die von Vauquelin zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl angewandt wurde, von der es

Stahl mit  
schwefliger  
Säure.

\*) Journ. de Pharm. XXII, 538.

sich aber später zeigte, dass sie zu einem falschen Resultat führt, weil dabei ausser Kohle noch viel Anderes ungelöst bleibt. Vogel fand, dass bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Stahl schwefligsaures und unterschwefligsaures Eisenoxydul, aber auch Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, welches letztere jedoch nicht entwickelt, sondern von der schwefligen Säure zersetzt wird, wobei Schwefel niederfällt, in welcher Periode die Flüssigkeit mit Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag gibt; wenn die Wirkung beendet ist, und der Stahl im Ueberschuss vorhanden gewesen war, so besteht das Ungelöste aus dem Kohlenstoff des Eisens, aus freiem Schwefel und kleinen weissen Krystallen, die basisches unterschwefligsaures Eisenoxydul sind, die von flüssiger, schwefliger Säure nicht aufgelöst werden.

Schwefeleisen im Maximum, künstlich hervor-  
gebracht.

Wöhler \*) hat gezeigt, dass Schwefeleisen in maximum leicht auf eine ähnliche Weise, wie das Musivgold, künstlich hervorgebracht werden kann. Man vermischt Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak, erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben bis zu einer Temperatur, die kaum höher ist, als zur Sublimation des Salmiaks erfordert wird. Nach dem Erkalten wird die Masse geschlämmt, wobei das Schwefeleisen in kleinen messinggelben Würfeln zurückbleibt.

Verbindung  
des Eisens  
mit Kohlen-  
stoff in den  
Hohöfen.

Le Play \*\*) hat uns mit einer ganz neuen Theorie über die Bildung des Roheisens in den Hohöfen beschenkt. Der Zweck des Hohofens ist, Kohlenoxydgas hervorzubringen. In dieser At-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 238.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 297.

**mosphäre von Kohlenoxydgas wird das Eisenerz zu metallischem Eisen reducirt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure wird, wie es Sefström schon längst bewiesen hat, und darauf reducirt das Eisen selbst eine andere Portion Kohlenoxyd zu Kohlensäure auf die Weise, dass das Eisen die Hälfte des Kohlenstoffs aus dem Kohlenoxydgase aufnimmt und sich in Roheisen verwandelt. Die neugebildete Kohlensäure wird durch die brennenden Kohlen in Kohlenoxyd verwandelt, und auf diese Weise trägt sie den Kohlenstoff überall herum, wo es nöthig ist. Versuche hierüber sollen gemeinschaftlich von Le Play und Laurent angestellt werden. Ein Anfang der Resultate ist im Voraus publicirt worden, und lautet so: „L'oxide de carbone réduit tous les composés et carbure tous les métaux, qui peuvent etre réduits et carburés par cémentation.“**

**Marchand \*) hat ein Suboxyd vom Cadmium entdeckt. Es wird erhalten, wenn man oxalsaur-  
res Cadmiumoxyd in einer Retorte bei der Hitze des schmelzenden Blei's erhitzt. Dabei werden Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas entwickelt, und in der Retorte bleibt das Suboxyd zurück. Es ist grün, wie Chromoxyd; bei stärkerer Erhitzung in der Luft entzündet es sich mit Feuererscheinung, scheint aber dabei auch gleichzeitig in Metall und Oxyd zersetzt zu werden, weil der Rückstand ein zusammengeschmolzenes Gemenge von metallischem Cadmium und Cadmiumoxyd ist. Von Säuren wird es in Oxyd und Metall zersetzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure**

**Suboxyd von  
Cadmium.**

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 146.

wurden aus 2,6825 Grammen Suboxyd 2,847 Grammen Oxyd erhalten; hiernach besteht des Suboxyd aus 93,3 Cadmium und 6,7 Sauerstoff = Cd.

**Salze.**  
Decrepitation  
von derselben.

Baudrimont \*) hat Ideen über die Decrepitation der Salze mitgetheilt. Alle diese Salze sind spaltbar, z. B. schwefelsaures Kali, Kochsalz, Flussspath, und enthalten kein Wasser; andere enthalten wirklich Wasser, z. B. essigsaures Kupferoxyd. Die Decrepitation besteht nicht in einer durch das eingeschlossene Wasser verursachten Zersprengung, sondern sie beruht auf einem Zerspringen durch schnelle Erhitzung, gleichwie das Glas dadurch zerspringt; aber hier zerspringen die Krystalle nach den Spaltungsflächen; das Phänomen ist also von derselben Natur, wie das Zerspringen des Glases. Es ist gewiss möglich, dass ein Krystall durch rasche Erhitzung zerspringen kann; wenn aber Baudrimont vor der Mittheilung seines Resultats versucht hätte, einige wohl getrocknete Salze in einem, an dem einen Ende zugeblasenen Glasrohr zu decrepitiren, so hätte es sich bald gezeigt, ob die Decrepitation dieser Krystalle von Wasser abhängig sei oder nicht. Trocknet man einen Kochsalzkrystall in warmer Luft, und erhitzt ihn dann gelinde in einem Glasrohr, so wird vor der Decrepitation kein Wasser verdichtet; sobald aber die Decrepitation anfängt, so beschlagen die Wände des Glasrohrs, etwas von der erhitzten Stelle entfernt, mit Wasser. Die Natur antwortet immer auf unsere Fragen, wenn wir richtig zu fragen verstehen. Aber warum fragt man nicht?

\*) Journ. de Pharm. XXII, 337.

**Persoz** \*) hat über die Löslichkeit der Salze in Wasser Ideen mitgetheilt, im Zusammenhang mit den theoretischen Speculationen über den Molecular-Zustand der Körper, welche im Vorhergehenden angeführt worden sind. Die Löslichkeit der Salze beruht auf einer chemischen Verbindung; diese Verbindung ist ungefähr von derselben Natur, wie die Verbindungen der Salze unter sich, wobei das eine Salz die Rolle einer Basis oder eines elektropositiven Körpers gegen das andere, als Säure oder elektronegativen Körper, spielt. Das Wasser ist gegen die, welche basische Natur annehmen können, Säure, und gegen die Basis, welche die Rolle einer Säure spielen können. Mit einer absoluten Neutralität in dieser Hinsicht müsste eine absolute Unlöslichkeit verbunden sein. Diese Ansichten scheinen mir wenig begründet. Die Art der Verbindung zwischen einem Körper, der gelöst wird, und der Flüssigkeit, worin er gelöst wird, ist offenbar von anderer Natur, als was wir eigentlich chemische Verbindung nennen. Wäre **Persoz's** Idee in der Natur begründet, so würde man eine Ursache der verschiedenen Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Baryterde, Kalkerde, Talkerde, Kali und Natron in Wasser einsehen. Schwefelsaures Kali hat grössere Neigung, als Basis Doppelsalze zu bilden, wie schwefelsaure Talkerde, und ist dennoch viel schwerer löslich als die letztere. Cyansilber ist ganz unlöslich, hat aber grosse Neigung, in der Eigenschaft einer Säure oder eines elektronegativen Körpers sich mit Cyankä-

---

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIII, 273.



lium zu verbinden. P e r s o z hat Vieles angeführt, was mit seiner Idee übereinstimmt. Man kann noch mehr auffinden, was sich nicht damit in Einklang bringen lässt.

Isomorphe  
Salze und  
neue saure  
Salze.

Mitscherlich \*) hat gezeigt, dass die neutralen oxalsauren Doppelsalze von Chromoxyd, Eisenoxyd und Thonerde mit Kali und Ammoniak, alle 6 isomorph sind. Die drei Doppelsalze, welche mit Natron gebildet werden, sind nicht mit diesen, aber unter sich isomorph. Ihr Wassergehalt ist auch von dem der vorhergehenden verschieden.

Er hat ferner die sauren Salze der Schwefelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak genauer studirt. Wir betrachteten sie als zweifach-schwefelsaure Salze, bis Phillips vor einigen Jahren ein saures Kalisalz kennen lehrte, welches weniger Säure enthält. Mitscherlich hat gefunden, dass solche auch mit Natron und Ammoniak hervorgebracht werden, aber von anderer Zusammensetzung. Wir kennen also zwei saure Kalisalze, nämlich  $\dot{K} \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$  und  $4\dot{K} \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$ , zwei Natronsalze  $= \dot{Na} \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$  und  $3\dot{Na} \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$ . Die Ammoniaksalze sind mit den Natronsalzen ganz gleich zusammengesetzt, die Formel des weniger sauren ist also  $3\dot{N} H^4 \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$ . Die Mangansäure bildet ein mit diesem Ammoniaksalze isomorphes und gleich zusammengesetztes saures Salz  $= 3\dot{K} \ddot{Mn} + \dot{H} \ddot{Mn}$ ; die Bereitung dieses Salzes ist noch nicht angegeben. Zweifach schwefelsaures und zweifach selensaures Kali haben gleiche Krystallform

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 196.

und sind mit Schwefel isomorph. Das zweifach schwefelsaure Kali, nach dem Schmelzen krystallisiert, hat eine andere Form (aber auch einen anderen Wassergehalt). Das saure chromsaure Kali enthält bekanntlich kein Wasser, und ist ein wirkliches zweifach-chromsaures Salz und nicht ein Doppelsalz von Wasser und Kali. Löst man chromsaures Kali in Salpetersäure, und verdunstet die Lösung zur Krystallisation, so schiesst ein neues saures Salz an, welches ein dreifach chromsaures ist =  $\text{K Cr}^3$ .

Bekanntlich krystallisiren alle drei schwefelsauren Doppelsalze der Thonerde mit Kali, Natron und Ammoniak in Octaëdern, ungeachtet die Verbindungen des Natrons nicht mit denen des Kali's und Ammoniumoxyds isomorph sind. Hierzu fand Mitscherlich einen Anhalt in dem Umstande, dass z. B. Analzim und Leuzit, die mit einander isomorph sind, dieselbe Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Alkali enthalten, nur dass im Leuzit Kali und kein Wasser, im Analzim aber Natron mit 2 Atomen Wasser enthalten ist, und bei einem über den Wassergehalt des Natron-Alauns angestellten Versuch glaubte er in den Krystallen dieses letzteren 2 Atome Wasser mehr gefunden zu haben, als in dem andern. Seitdem die isomorphischen Verhältnisse durch eine so grosse Anzahl von Untersuchungen als wohl begründet angesehen werden können, sind ihre Indicationen von grosser Bedeutung. Inzwischen hat Graham \*), welcher vor einiger Zeit durch seine Ver-

Isomorphie  
des Kali's und  
Natron's im  
Alaun.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 26.

suche über die Phosphorsäuren der Lehre von den isomerischen Körpern. einen Stoss zu geben dachte, durch einen Versuch über den Krystallwassergehalt im Natron-Alaun auch von den isomorphischen Verhältnissen zu zeigen geglaubt, dass sie, um mich seines eignen Ausdrucks zu bedienen, illusorisch seien. Er hatte Krystalle von dieser Alaunart 5 Monate lang in einer mit einem Korkstöpsel verschlossenen Flasche verwahrt, in der Absicht, davon das Wasser, welches die anhängende Mutterlauge enthalten konnte, abdunsten zu lassen, da dieses Salz beim Trocknen sonst so leicht efflorescirt, wie Glaubersalz. Diese Krystalle hatten zwar eine glatte Oberfläche, hatten aber die Klarheit verloren, die einem frischen Salz eigen ist. Bei dem Versuch, diesen Wassergehalt zu bestimmen, fand er, dass von 100 Theilen wasserfreien Salzes 90,37 Theile Wassers fortgegangen waren. 88,9 Theile Wasser entsprechen 24 Atomen, was der Wassergehalt des gewöhnlichen Kali-Alauns ist. Mehr als einen Versuch hat er nicht angestellt, aber betrachtet diesen als hinreichend zu beweisen, dass die schöne Lehre vom Isomorphismus illusorisch sei. Bei Fragen von so grosser Wichtigkeit kann man nicht genug zu vermeiden streben, peremptorisch zu sein. Graham hatte sein Salz in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Entweder war sie gut verschlossen, und dann trocknete das Wasser der Mutterlauge davon nicht weg, oder sie war nicht gut verschlossen, und dann konnte in 5 Monaten viel mehr weggehen. Ein Salz wird nicht unklar davon, dass es trocken wird; Graham's Salz hatte also offenbar mehr

Wasser verloren, und sich in der Oberfläche vielleicht zu einer bestimmten Verbindung mit Wasser verwandelt, die nicht zerfällt. Die Frage über den Wassergehalt dieses Salzes kann also nach diesem Versuche nicht als entschieden angesehen werden.

Im Jahresb. 1835, S. 135 führte ich eine von Peligot entdeckte, neue Verbindungsart zwischen Chromsäure und Chlorüren an. Eine entsprechende und wohl noch interessantere Verbindung ist von Heinrich Rose \*) entdeckt worden, welcher gefunden hat, dass wasserfreie Schwefelsäure nicht allein mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium verbunden werden kann, sondern auch mit einigen Sauerstoffsalzen. Werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einer abgekühlten Vorlage, die fein pulverisirten trocknen Salmiak enthält, aufgefangen, so werden sie von diesem sogleich absorbirt, ohne dass sich Chlorwasserstoffsäuregas oder etwas anderes Gasförmiges dabei entwickelt, sondern das Pulver verwandelt sich zu einer anfänglich biegsamen, dann aber erhärtenden Masse, die in der Luft nicht raucht, und welche, wenn sie ungesättigte Theile des Pulvers bedeckt, zerrieben und dann vollkommen gesättigt erhalten werden kann. Sie ist nun eine wirkliche Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Salmiak. Beim gelinden Erhitzen verwandelt sie sich unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäuregas in wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. Beim stärkeren Erhitzen entstehen die Producte der Zersetzung des

Verbindungen von Chlorüren mit wasserfreier Schwefelsäure.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 117.

letzteren Salzes. Sie ist nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak, 1) weil dieses Salz durchaus kein trocknes Chlorwasserstoffsäuregas absorbiert, und 2) weil man freie Chlorwasserstoffsäure und wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak erhält, wenn das Salz in Wasser aufgelöst wird, ohne dass die dem wasserfreien Salze eigenthümlichen Reactionen (Jahresb. 1836, S. 164) dann noch hervorgebracht werden können. Mit Chlorkalium und Chlornatrium werden ganz gleich beschaffene Verbindungen erhalten, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, freie Chlorwasserstoffsäure bilden, während das Salz als ein saures schwefelsaures Salz aufgelöst wird. Beim Erhitzen liefert das trockne Salz schweflige Säure und Chlorgas, während ein Gemenge von Chlorür und schwefelsaurem Salz zurückbleibt. Die Brom- und Jod-Verbindungen werden schon in der Kälte zersetzt, die Masse wird von freier werdendem Jod braun, und es entweicht Brom in Gasform. Chlorbarium und Kupferchlorid verbinden sich nicht mit wasserfreier Schwefelsäure.

Salpeter dagegen vereinigt sich ohne alle Zeichen einer Zersetzung mit wasserfreier Schwefelsäure, zu einer anfänglich weichen, nachher erhärtenden, schneeweissen Masse. Wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak nimmt sie begierig auf. Wasserfreies, schwefelsaures Kali und wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak absorbiren sie auch, aber langsamer und in geringerer Menge. Rose hat dabei nicht die Mengen bestimmt, in welchen die wasserfreie Schwefelsäure mit diesen Salzen in Verbindung tritt.

Diese Thatsachen sind von grosser theoretischer Wichtigkeit. Sie scheinen verschiedene Fragen, wenn nicht ausdrücklich zu beantworten, doch für deren Beantwortung Fingerzeige zu geben. Die z. B., ob der Salmiak aus Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak oder aus dem metallischen Körper Ammonium und Chlor besteht? Die grösse Analogie zwischen Chlorkalium und Salmiak scheint mir in dieser Frage hinreichend sprechend zu sein; ausgezeichnete Chemiker scheinen aber diese Sprache nicht zu billigen, und ziehen die erstere Ansicht als die wahrscheinlichere vor. Betrachten wir das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zum Salmiak als eine neue, zur Erlangung einer Antwort gestellte Frage, so wird die Antwort für die Ansicht über chlorwasserstoffsäures Ammoniak verneinend. Die Schwefelsäure im wasserfreien Zustande mit Ammoniak verbunden, kann daraus durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgetrieben werden, und hat also eine grössere Verwandtschaft dazu, als diese. Daraus ist es klar, dass, die Chlorwasserstoffsäure, wenn sie in dem Salmiak enthalten wäre, von der wasserfreien Schwefelsäure ausgetrieben werden müsste. Dagegen vereinigt sich die Säure mit dem Salmiak und bildet einen Körper, der in seinem ganzen Verhalten mit den Verbindungen der Säure mit Chlorkalium und Chlornatrium übereinstimmt. Erst, wenn eine höhere Temperatur zersetzend zu wirken anfängt, entstehen Chlorwasserstoffsäure und wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. Ich sehe vielleicht schief, aber mir scheint es, als sprächen diese Versuche von Rose mit einer bestimmten Deutlichkeit dafür, dass der

**Salmiak Chlorammonium**, und nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak ist.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich ohne Abscheidung der Salpetersäure mit Salpeter. Dieses stimmt schlecht mit unseren Begriffen von dem Verhalten der stärksten Säuren zu den stärksten Basen. Man kann sich darüber mehrere Vorstellungen machen, die vielleicht noch als zu frühzeitig erscheinen dürften; da aber die Prüfung solcher Vorstellungen ein richtiger Weg zur Erkennung des Richtigen ist, so darf ich auf Entschuldigung hoffen, wenn ich ein Blatt dieses Berichts theoretischen Speculationen opfere, wären sie auch nur bestimmt, durch die Erfahrung wieder verweht zu werden.

1) Entweder ist die Salpetersäure im wasserfreien Zustande ein fester Körper, der mit dem schwefelsauren Kali vermischt bleibt, oder 2) giebt es ein saures salpetersaures Kali ohne Wasser, welches mit dem wasserfreien, sauren schwefelsauren Kali vermischt oder verbunden zurückbleibt, oder 3) wird eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit einer Verbindung aus Schwefelsäure oder Salpetersäure gebildet, welche beide sich in wasserfreiem Zustande befinden, oder endlich 4) ist die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen und in wasserhaltiger Schwefelsäure vielleicht nicht derselbe Körper, wie in der wasserfreien Schwefelsäure. Wäre die Menge von wasserfreier Schwefelsäure, die von einem bestimmten Gewicht salpetersauren Kalis aufgenommen wird, bekannt, so wäre zu entscheiden, welche von den drei ersten Vorstellungen mit diesem Verhalten übereinstimmend sei. Für die Gewiss-

heit der Richtigkeit der Erklärung bliebe dabei immer übrig, darzuthun, dass der hypothetisch angenommene Körper, der nach der Hypothese mit schwefelsaurem Kali verbunden wäre, existire. So wie es jetzt scheinen will, ist die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Salpeter ganz von derselben Art, wie die mit Kochsalz. Der Unterschied liegt nur darin, dass das eine ein Sauerstoffsalz und das andere ein Haloidsalz ist; wenn aber dem so ist, so entsteht die Frage, welche die vierte Alternative ausmacht, und der wir einen Augenblick lang Aufmerksamkeit schenken wollen.

Die Sauerstoffsalze kann man bekanntlich auf zweifache Art betrachten, indem man sie sich auch als Haloidsalze vorstellen kann. Diese Ansichten sind zu wohl bekannt, als dass es nöthig wäre, sie hier auszuführen. Die wasserhaltige Schwefelsäure ist dann eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Salzbilder, der aus 1 Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, und das schwefelsaure Kali besteht aus 1 Atom dieses Salzbilders und 1 Atom Kalium. Nach dieser Ansicht ist in der wasserhaltigen Schwefelsäure kein Wasser enthalten, es wird gebildet, wenn Kali oder sonst ein Oxyd zugesetzt wird, wobei der Wasserstoff seinen Salzbilder gegen den Sauerstoff des Oxyds vertauscht und sich dessen Metall mit dem Salzbilder vereinigt. Betrachten wir nun diesen Gegenstand aus einem atomistischen Gesichtspuncte, so stellt die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ein einfaches Verhältniss dar; 4 Atome Sauerstoff liegen darin nebeneinander (in der Voraussetzung, dass



die Atome Sphären und vielleicht gleich gross sind), und in der Mitte von diesen 4 ruhen auf der einen Seite 1 Atom Schwefel und auf der andern Seite 1 Atom Metall, welches gegen ein anderes ausgetauscht werden kann, in Metallform, wenn das Substituierende ein Metall ist, und in Oxydform, wenn es oxydirt ist und seinen Sauerstoff gegen den Salzbilber austauscht. Ich bin weit entfernt, sagen zu wollen, dass die innere Construction der schwefelsauren Salze so sei; sie kann so sein, vielleicht ist sie anders. Ich bediene mich ihrer nur als eines Beispiels, um zu zeigen, wie die Säure in den schwefelsauren Salzen von anderer Natur sein könne, als wasserfreie Schwefelsäure. In dieser letzteren ist das Verhältniss mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit ein anderes. Darin entspricht 1 Atom Schwefel nicht mehr 4 Atomen Sauerstoff, sondern 3 Atomen. Sie bildet dann ein Tetraëder. Ein Atom Metall, auf die andere Seite der triangulären Ebene gelegt, die von den Sauerstoffatomen gebildet wird, gibt ebenfalls ein Salz, aber dieses Salz ist, nach unserer gegenwärtigen Art zu sehen, ein schwefligsaures Salz, und die wasserfreie Schwefelsäure ist also der Salzbilber der schwefligsauren Salze. Vielleicht wendet man ein, dass dann Metalle und wasserfreie Schwefelsäure direct schwefligsaure Salze bilden müssten. Darauf kann geantwortet werden, dass darüber die Erfahrung nichts gelehrt hat, und noch mehr, dass bei diesen Verbindungen mit wasserfreier Schwefelsäure die Temperatur gewöhnlich so hoch steigt, dass kein schwefligsaures Salz darin seine Zusammensetzung behält, sondern dass nur bestän-

digere Verbindungen gebildet werden. Aber mag es sich hiermit verhalten, wie es wolle, so scheint doch daraus zu folgen, dass zwischen einer wasserhaltigen und einer wasserfreien Säure ein Unterschied von anderer Art sein könne, als der, den wir in der blossen Abwesenheit von Wasser oder einem anderen oxydirten Körper beruhend annehmen, und dass also, auch die wasserfreie Schwefelsäure etwas Anderes sein könne, als der saure Körper in der wasserhaltigen Schwefelsäure. Daraus ist auch zu verstehen, dass die wasserfreie Säure nicht auf Lackmus reagirt; dass sie, wie Rose bei den nun angeführten Versuchen fand, sich nicht mit kaustischer Kalkerde verbindet, wenn man sie dampfförmig darüber leitet, sondern darauf krystallisirt, sich also damit in unmittelbare Berührung setzt, ohne sich damit chemisch zu verbinden; dass sie sich mit Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen verbindet, ohne daraus die schwächere Säure auszutreiben; dass ihre Verbindung mit Ammoniak in Wasser gelöst werden kann, und erst nach fortgesetztem Kochen schwefelsaure Salze mit den stärksten Basen, z. B. mit Baryterde, Strontianerde, u. s. w., hervorbringt; — Umstände, welche die Nothwendigkeit einer vorhergehenden, allmählig geschehenden Umsetzung der elementaren Bestandtheile darzulegen scheinen, wenn ein schwefelsaures Salz gebildet werden soll.

Kane \*) hat den Einfluss der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze untersucht; und gefunden, dass Kupfervitriol, wenn er in

Wirkung der  
Chlorwasserstoffsäure

\*) Ann. der Pharm. IX, 1.  
Bernelius Jahres-Bericht XVII.

auf schwefel-  
saure Salze.

Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung verdunstet wird, krystallisirtes Kupferchlorid und freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit liefert. Krystallisirter, so wie auch wasserfreier Kupfertriol saugen unter Entwicklung von Wärme Chlorwasserstoffsäuregas ein. Dabei wird der wasserhaltige so grün, wie wasserhaltiges Kupferchlorid, und der wasserfreie leberbraun und feucht von wasserhaltiger Schwefelsäure. Hierüber stellt Kane zwei Alternativen zur Erklärung auf: 1) dass Chlorwasserstoffsäure in der Eigenschaft von Krystallwasser mit dem schwefelsauren Salze verbunden werden könne, und 2) dass es eine wirkliche Zersetzung sei, bei welcher Kupferchlorid und wasserhaltige Schwefelsäure gebildet werden. Vorläufig zieht er erstere Meinung vor; mir scheint die letztere am wahrscheinlichsten. Sie ist nicht im Widerspruch mit bekannten Verhältnissen und ist eine unmittelbare Folge von denen, welche Berthollet so scharfsinnig entwickelt hat. In der Flüssigkeit ist das Kupferchlorid das am wenigsten lösliche Salz, weil es in Chlorwasserstoffsäure haltigem Wasser schwer auflöslich ist. Daher krystallisirt es aus. Bei der Einwirkung des Gases auf das trockne Salz wird eine feste Verbindung, das Chlorid, und eine flüssige, die Schwefelsäure, gebildet, und erst, wenn beide erhitzt werden und auch das Chlorid flüssig wird, werden sie, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas, wieder in eine feste und eine gasförmige Verbindung zersetzt. Dieses Verhalten findet daher auch nicht mit anderen schwefelsauren Salzen, welche er versuchte, statt, mit Ausnahme von schwefelsaurem Nickeloxyd

und schwefelsaurem Quecksilberoxyd, mit beiden aber nur theilweise, so dass 1 Atom des Salzes nur  $\frac{1}{2}$  Atom von der Chlorwasserstoffsäure aufnahm, während das Kupfersalz ein ganzes Atom aufnahm. Die beiden letzteren lieferten aber bei der Behandlung mit Wasser Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaure Salze. Bei dem Versuche mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Chlorwasserstoffsäure erhielt er beim Verdunsten das von K ü h n (Jahresb. 1833, S. 143) beschriebene Salz  $= \text{Fe S} + 3\text{H}$ ; aber K a n e erhielt es in kleinen und deutlichen, grünen Krystallen.

St i c k e l \*) hat über die Eigenschaft der ausgebrannten Kohle, gewisse Metallsalze aus ihren Auflösungen auf sich niederzuschlagen, eine Reihe von Versuchen angestellt. Dass Metallsalze durch Kohle gefällt werden, haben bereits G r a h a m und Andere dargethan, aber St i c k e l hat gezeigt, dass diese Eigenschaft als Reinigungsmethode gebraucht werden kann, wenn man nur weiss, welche Salze von der Kohle gefällt und welche nicht gefällt werden. Die Eisensalze gehören z. B. zu denen, welche am leichtesten gefällt werden. Die Kohle kann daher angewandt werden, um bei mehreren Gelegenheiten die Eisensalze aus Auflösungen abzuscheiden. Durch wiederholte Digestion kann man mit der Holzkohle und noch leichter mit der thierischen Kohle das schwefelsaure Eisenoxydul gänzlich aus einer Lösung wegnehmen, die von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Procent davon enthält. Säuren ziehen aber das Eisensalz aus der Kohle wieder aus; die Lösung wird also nicht sauer.

Eigenschaft  
der Holz- und  
Blutlaugen-  
kohle, Me-  
tallsalze aus  
Auflösungen  
niederzu-  
schlagen.

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 115.

Im Allgemeinen ist die thierische Kohle wirksamer, als die Holzkohle. Die Metallsalze, worauf die Kohle diesen Einfluss ausübt, sind die von Gold, Platin, Silber, Quecksilber; weniger wirkt sie auf die Blei- und Kupfersalze, aber nicht auf weinsaures Antimonoxydkali, schwefelsaures Zinnoxid, salpetersaures Kobalt- und Nickeloxyd, und salpetersaures Wismuthoxyd. Inzwischen können keine allgemeine Schlüsse daraus gezogen werden, denn während Quecksilberchlorid ausgefällt wird, wirkt Kohle nicht auf Quecksilbercyanid. Zinnoxid wird aus der Lösung in Ammoniak gefällt. Um über diesen, in practischer Beziehung sehr wichtigen Gegenstand in's Reine zu kommen, bedarf es noch vieler Untersuchungen. Es ist wahrscheinlich, dass sie zu allgemeinen Verhältnissen führen, bei denen die Säuren der Metallsalze nicht ohne Einfluss sind. Stickel hat keine Untersuchungen angestellt, in wie weit das Kali und die Kalkerde in der Holzkohle, und die Kalkerde und Knochenerde in der thierischen Kohle dazu beigetragen haben, die von ihm angewandten schwachen Metalllösungen auszufällen, und wobei die Behandlung oft drei, vier und mehrere Male mit neuer Kohle wiederholt werden musste, bevor der ganze Metallgehalt ausgefällt war.

Auflösung  
der in Wasser  
unauflöslichen  
Salze und Metall-  
oxyde in Am-  
moniak und  
Ammoniak-  
salzen.

Wittstein \*) hat eine ausführliche Untersuchung über die Löslichkeit der in Wasser unlöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen angestellt. Seine Angaben enthalten viele Beobachtungen von Auflösungen, die vorher nicht bekannt gewesen sind, aber sie gehen

\*) Buchners Repert. N. R. VII, 18.

zu sehr in Einzelheiten, so dass ich hier nur auf seine Arbeit, die eine gekrönte Preisschrift ist, hinweisen kann.

Vogel \*) macht auf die Eigenschaft des Salmiaks aufmerksam, bemerkenswerthe Mengen von kohlensaurer Baryt-, Strontian- und Kalkerde aufzulösen.

Bekanntlich können verschiedene Quecksilbersalze sich mit Schwefelquecksilber verbinden, wobei sich das Schwefelquecksilber zu dem Salz addirt, wie ein Oxyd in den gewöhnlichen basischen Salzen. Diese können wir *schwefelbasische* nennen. Im vorhergehenden Jahresberichte S. 150 erwähnte ich des schwefelbasischen Chlorbleis. Dasselbe ist von Neuem von Reimsch \*\*) untersucht worden, der zwei solcher Verbindungen mit verschiedenen Schwefelungsstufen des Bleis gefunden hat. Wird eine schwache Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer guten Portion Königswasser versetzt, und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so erhält man einen anfangs gelblichen Niederschlag, der nachher zinnoberroth und, wenn man das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch nach der Ausfällung des Bleis fortsetzt, dunkler und zuletzt braun wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von rothem Schwefelblei mit Chlorblei. Wasser zieht das letztere beim Kochen aus und lässt ein braunes Schwefelblei ungelöst zurück, welches bei der trocknen Destillation Schwefel und ein wenig Schwefelwasserstoff gibt, und eine geschmolzene, braune, kry-

Schwefelbasische Salze von Blei, Kupfer und Zink.

\*) Journ. für pract. Chemie VII, 493.

\*\*) Buchner's Repert. VII, 193.

stallisirende Masse zurücklässt. Was diese eigentlich war, ist nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich ein Gemisch von Schwefelblei und Chlorblei, welches letztere nicht ausgezogen worden war.

Setzt man, anstatt Königswasser, reine Salzsäure zu, so ist der Niederschlag gelb und besteht aus gewöhnlichem Schwefelblei mit Chlorblei. Aus Kupferchlorid und Wismuthchlorid werden Niederschläge erhalten, die nach dem Auswaschen und Auflösen in Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber geben, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt werden. Aus Chlorzink, dem Salzsäure zugesetzt worden ist, wird ein weisser Niederschlag erhalten, der auch eine solche Verbindung von Schwefelzink mit Chlorzink ist; aus schwefelsaurem Zinkoxyd, dem Salzsäure zugesetzt worden ist, erhält man aber keinen Niederschlag.

*Salze mit alkalischem Radical.*  
*Arsenigsaures Kali.*

Bonnet \*) hat auf das Vermögen des arsenigsauren Kali's, verschiedene Metallpräparate zu reduciren, aufmerksam gemacht. Wird arsenigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Kali digerirt, so wird arseniksaures Kali gebildet und reines Kupferoxydul abgeschieden. Auf dieselbe Art verhält sich das Schweinfurter Grün. (Vergl. Jahresb. 1836, p. 174.) Auch ist es bekannt, dass man bei der Bereitung des Scheel'schen Grüns leicht eine Kupferoxydulverbindung von schmutzig grüngelber Farbe, anstatt des grünen Niederschlags, erhält. Mangansaures Kali wird durch arsenigsaures Alkali zersetzt, indem sich Arse-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 300.

niksäure bildet und Mangansuperoxydhydrat ausgefällt wird. Chromsaures Kali wird davon grün, wenn es damit erwärmt wird; dabei wird aber kein Chromoxyd gefällt, weil das arsenigsaure Kali die Eigenschaft besitzt, dasselbe aufgelöst zu erhalten, so dass ein Gemische von arsenigsaurem Alkali und einem Chromoxydsalz durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Antho<sup>n</sup>\*) hat die Verbindungen der Wolf- Wolframsau-  
res Kali.  
ramsäure mit Alkalien beschrieben. *Wolfram-  
saures Kali*. Das neutrale krystallisirt am besten aus einer Lösung, die überschüssiges Kali enthält. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit zwei breiteren Seiten und schief abgestumpften Enden, oft so kurz, dass die Krystalle Tafeln bilden. In feuchter Luft wird das Salz feucht, in sehr trockener Luft aber verwittert es. Es wird in einer gleichen Gewichtsmenge kalten, und nur in halb so viel kochenden Wassers gelöst. Bei der Lösung in kaltem Wasser wird es in ein basisches lösliches, und in ein saures ungelöst bleibendes Salz zersetzt. Daher reagirt es immer alkalisch. In Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bevor es glüht, und erstarrt wieder krystallinisch. Sein Geschmack ist bitter und zusammenziehend. Die Krystalle enthalten 21,2 Procent oder 5 Atome Wasser. Das *zweifach wolframsaure Kali* ist nach Antho<sup>n</sup>'s Analyse  $K\ddot{W}^2 + 2H$ . Den Wassergehalt desselben fand er zu 5,9 Procent. Dieses Salz wird erhalten, wenn trocknes wolframsaures Kali mit einer abgewogenen Menge Wolframsäure geschmolzen, oder in Auflösung damit gekocht

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 399.



wird. Wird das neutrale Salz mit einer viel grösseren Menge Wolframsäure, als zur Bildung dieses Salzes nöthig ist, geschmolzen, so erhält man eine graugrüne, glimmernde, krystallinische Masse, woraus dasselbe Salz durch Kochen mit Wasser ausgezogen zu werden scheint. Während dem Erkalten der siedend heissen Lösung fällt es in krystallinischen Körnern nieder, eigentlich aus kleinen rhombischen Blättern bestehend, an welchen die Ecken auf mehrfache Weise abgestumpft sind. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und wird gelb. Es schmilzt vor dem Glühen zu einem klaren, gelblichen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt und sich ins Grüne zieht. Sein Geschmack gleicht dem des neutralen. Es wird von 100 Theilen kalten und  $8\frac{1}{2}$  Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es beim Erkalten wieder krystallisirt.

Wolframsau-  
res Natron.

b. *Wolframsaures Natron*. Das neutrale Salz  $= \text{Na } \ddot{\text{W}} + 2\text{H}$  schiesst in durchsichtigen, rhombischen Tafeln an, die sich an der Luft nicht verändern, von  $1\frac{1}{10}$  Theil kalten und  $\frac{1}{2}$  Theil kochenden Wassers gelöst werden. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es reagirt alkalisch, wird beim Verlust des Wassers trübe, welches 10,63 Procent beträgt, schmilzt vor dem Glühen und erstarrt krystallinisch. Das *zweifach wolframsaure Natron*  $= \text{Na } \ddot{\text{W}}^2 + 4\text{H}$ , krystallisirt in gestreiften Rhomboëdern, die an der Luft nicht verändert werden. Es wird von 8 Theilen kalten Wassers, aber nicht von Alkohol, gelöst. Es schmilzt wie das Kalisalz und krystallisirt beim Erkalten. Das Krystallwasser beträgt 11,72 Procent.

c. *Neutrales wolframsaures Lithion*. Ist unlöslich in Wasser, schießt in Krystallen an, die Octoëder zu sein scheinen, und verändert sich nicht an der Luft. Das saure Salz wird ziemlich leicht von Wasser aufgelöst, und schießt in luftbeständigen Krystallen an.

Wolframsaures Lithion.

d. *Wolframsaures Ammoniak*. Ist bis jetzt nur als saures Salz erhalten worden, welches Anthon aus  $\text{NH}^4 + \text{W}^2 + \text{H}$  zusammengesetzt fand. Das Wasser der Base und das Krystallwasser machen zusammen 6,55 Procent aus. Es wird von 25 bis 28 Theilen kalten Wassers gelöst, ist aber in Alkohol unlöslich.

Wolframsaures Ammoniak.

Mohr \*) hat gezeigt, dass bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks durch einen Zusatz von Salmiak die Ausbeute an Oxamid, welches zwar sublimirbar, aber bei der Sublimation theilweise zersetzbar ist, in bedeutendem Maasse vermehrt wird. Es folgt leicht den Salmiakdämpfen, und nach der Sublimation wird es vom Salmiak durch Behandeln mit Wasser befreit. Mohr sättigt saures oxalsaures Kali mit Ammoniak, setzt Salmiak hinzu und destillirt, wodurch man nach der Behandlung des Sublimats mit Wasser ungefähr doppelt so viel Oxamid erhält, als die in dem Salze befindliche Säure, mit Ammoniak gesättigt und für sich sublimirt, gegeben haben würde.

Oxalsaures Ammoniak und Oxamid.

Heine \*\*) hat gefunden, dass molybdänsaure Baryterde, wenn sie in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird, einen

Basische molybdänsaure Baryterde.

\*) Ann. der Pharm. XIX, 327.

\*\*) Journ. für pract. Chemie IX, 204.

weissen Niederschlag liefert, der sich fest auf Glas ansetzt, und welcher basische molybdänsaure Baryterde ist. Beim Erhitzen verliert dieselbe 4,89 Wasser und wird in verdünnter, aber nicht in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Sie besteht aus 30,39 Molybdänsäure, 64,72 Baryterde und 4,89 Wasser =  $\text{Ba Mo} + \text{Ba H}$ , oder  $\text{Ba}^2 \text{Mo H}$ .

Leuchten bei  
der Krystalli-  
sation der  
salpetersau-  
ren Strontian-  
erde.

Stieren \*) hat beobachtet, dass beim Anschies-  
sen von ungefähr 35 bis 40 Pfund einer sauren Auf-  
lösung von salpetersaurer Strontianerde die Ab-  
setzung der Krystalle von im Dunkeln sichtbaren  
starken Blitzen begleitet wurde, die nach allen  
Richtungen durch die Flüssigkeit schossen. Die  
Erscheinung konnte nicht mit einer neutralen Flüs-  
sigkeit, auch nicht mit kleineren Mengen einer  
sauren Flüssigkeit hervorgebracht werden.

Schwefelsau-  
re Talkerde.

Anthon \*\*) hat die Bereitung des englischen  
Salzes aus Schwefelsäure und natürlicher kohlen-  
saurer Talkerde (Magnesit) im Grossen beschrie-  
ben, und dabei eine Tabelle über das specif. Ge-  
wicht der Lösung derselben nach dem Gehalt von  
Salz geliefert, woraus ich folgende Zahlen aus-  
ziehe:

Eine Lösung von specif.

Gewicht bei  $+ 5^{\circ}$

enthält in 100 Theilen:

1,029	5,66
1,050	9,91
1,080	15,25
1,104	20,00
1,134	25,37
1,158	30,00
1,230	41,17

\*) Buchn. Repert. Z. R. V, 229.

\*\*) Jahrb. für pract. Chemie IX, 1.

Fritsche \*) hat einige neue Verbindungen von kohlensaurer Talkerde bekannt gemacht. Lässt man eine Auflösung von kohlensaurer Talkerde in Kohlensäure und Wasser längere Zeit stehen; so schiessen daraus zwei Verbindungen der neutralen kohlensaurer Talkerde mit verschiedenem Wassergehalt an; die eine, wenn die Temperatur der Flüssigkeit höher ist; sie ist die bisher schon bekannt gewesene, nadelförmige Verbindung =  $\text{Mg } \ddot{\text{C}} + 3 \text{ H}$ . Die andere schiesst bei niedrigeren Temperaturen an, und zwar in Tafeln, die aus  $\text{Mg } \ddot{\text{C}} + 5 \text{ H}$  bestehen. Beim Erwärmen in der Luft verliert sie Wasser und wird trübe; bei gewöhnlicher Lufttemperatur erhält sie sich aber. Sie enthält 51,26 Procent Wasser. Wird dieses Salz in Wasser erhitzt, so verliert es bei  $+50^\circ$  Krystallwasser und wird trübe. Bei  $+75^\circ$  fängt es an, Kohlensäure abzugeben, und wird es so lange gekocht, als sich daraus noch Kohlensäure entwickelt, so hat es sich in eine, aus kleinen körnigen Theilen bestehende Masse verwandelt, die unter dem Microscop als runde Scheiben von concentrisch zusammenlaufenden Strahlen erscheinen. Durch die Analyse wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlensaure  
Talkerde und  
Magnesia al-  
ba.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	42,10	5	42,215
Kohlensäure . . . . .	36,22	4	36,133
Wasser . . . . .	21,68	5	21,650

was der Formel  $\text{Mg H} + 4 \text{ Mg } \ddot{\text{C}} \text{ H}$  entspricht. Aus dieser Zusammensetzung schliesst Fritsche,

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 304.

dass dies die eigentliche Zusammensetzung der in der Pharmacie sogenannten Magnesia alba sei. Auch ich habe vor längerer Zeit die Zusammensetzung der Magnesia alba untersucht, und aus meinen Versuchen ein anderes Resultat gezogen, nämlich dass sie wäre  $\equiv \text{MgH} + 3\text{Mg}\text{C}\text{H}^*)$  Als ich die auf verschiedene Art bereitete Magnesia alba analysirte, erhielt ich variirende Resultate, nämlich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Talkerde . . . . .	41,60	42,37	42,24	43,16	43,2	42,8
Kohlensäure . . . . .	36,58	37,17	37,00	36,47	36,4	36,5
Wasser . . . . .	21,82	20,46	20,76	20,37	20,4	20,7

Die Analyse dieses Präparats ist so einfach, dass die Abweichungen nicht Beobachtungsfehler sein konnten, und ich schloss daraus, dass die Magnesia alba, so wie sie nach der Vorschrift der Pharmacopoeen<sup>e</sup>n<sup>e</sup>n<sup>e</sup> bereit<sup>e</sup>t wird, eine Grundverbindung enthält, mit einer zufälligen Einnengung einer anderen, die bei der Fällung zugleich gebildet wird und in Magnesia alba verwandelt werden kann, deren völlige Verwandlung aber nicht bei jeder Operation gleich geschieht. Um diese Verbindung zu finden, fällte ich schwefelsaure Talkerde in der Kälte mit kohlensaurem Kali, und erhielt bei der Analyse dieses Niederschlags:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	36,40	4	37,41
Kohlensäure . . . . .	30,25	3	30,02
Wasser . . . . .	33,96	8	32,57

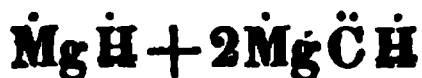
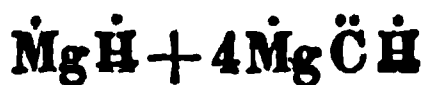
Dieses näherte sich der Formel  $\text{MgH}^2 + 3\text{Mg}$

\*) Afh. i. Fysik etc. VI, 1.

$\ddot{C}\ddot{H}^2$ , und schien die Verbindung zu sein, welche sich mit der Magnesia alba fällte, besonders da sie durch Waschen allmählig zersetzt wurde, wobei sich ein Bicarbonat auflöste, mit Zurücklassung eines an Talkerde reicheren Rückstandes. Wenn Magnesia alba mit Wasser gekocht wurde, bis sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht mehr veränderte, und alle Analysen dasselbe Resultat gaben, blieb zurück  $\dot{M}g\dot{H} + 3\dot{M}g\ddot{C}\ddot{H}$ . Fritsche hat diesen letzten Versuch wiederholt und mit mir dasselbe Resultat erhalten. Aber er versuchte ferner auch, die mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzte Flüssigkeit, woraus die Magnesia gefällt wurde, lange zu kochen, und erhielt dabei einen Niederschlag, der in folgender Art zusammengesetzt war:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	47,23	3	46,54
Kohlensäure . . . . .	32,67	2	33,19
Wasser . . . . .	20,10	3	20,27

$=\dot{M}g\dot{H} + 2\dot{M}g\ddot{C}\ddot{H}$ . Aus diesen Versuchen schliesst Fritsche, dass es drei Verbindungen von Talkerdehydrat mit kohlensaurer Talkerde gäbe, nemlich:



Die erste davon ist die pharmaceutische. Betrachtet man die variirenden Zahlen meiner Analysen des pharmaceutischen Präparats, so scheint es ganz wahrscheinlich, dass Fritsche darin Recht habe, und dass die Abweichungen in einer

gleichzeitig variirenden Einnischung von anderen Verbindungen, mit einem oft niedrigeren oft höheren Gehalt von Hydrat, ihren Grund haben. In Rücksicht auf die letzte von Fritsche's Verbindungen, so hat er dabei den von Mosander beobachteten Umstand ausser Acht gelassen, dass, wenn kohlensaure Talkerde im Ueberschuss mit kohlensaurem Natron gefällt wird, der Niederschlag immer eine nicht auswaschbare Portion kohlensauren Natrons enthält, die nach dem Glühen des Niederschlags, mit Zurücklassung von reiner Talkerde, von Wasser aufgelöst wird. Für die Sicherheit der Existenz der letzten Verbindung wäre es nöthig gewesen, diesen Umstand in Betracht zu ziehen. Aus dem Versuche, wobei ein Talkerdesalz in der Kälte mit kohlensaurem Kali gefällt wurde, hat es den Anschein als ob das Talkerdehydrat sich mit einer noch grösseren Anzahl von Atomen des Carbonats verbinden könne, indem dabei zugleich auch die Anzahl der Wasseratome in der Verbindung steigt.

Chlorkalium-  
Aluminium.

Degen\*) hat gefunden, dass wenn man Chloraluminium nach Liebig's Methode bereitet (die darin besteht, dass man so genau wie möglich eine Lösung von Alaun mit Chlorbarium ausfällt, dass daraus durch Verdunsten so viel Chlorkalium auskrystallisirt, als man erhalten kann, hierauf Kohlenpulver mit der concentrirten Lösung übergiesst, das Gemisch unter sorgfältigem Umrühren eintrocknet und glüht, um auf diese Weise die Thonerde vollkommen mit der Kohle gemischt zu bekommen, und im glühenden Zustande trocknes

---

\*) Ann. d. Pharm. XVIII, 332.

Chlorgas darüber leitet), man ausser Chloraluminium zuletzt ein weniger flüchtiges Sublimat erhält, welches sich auf den noch heissen Theilen des Rohrs in klaren Tropfen absetzt, die nach dem Erkalten erstarren. Diese Tropfen sind ein Doppelsalz von Chlorkalium mit Chloraluminium, das aus 1 Atom von jedem Salze besteht =  $KCl + AlCl^3$ . Wöhler hat bereits gezeigt, dass Chlorkalium die Dämpfe von Chloraluminium absorbiert; aber die Verbindung ist nicht als flüchtig, oder ihrer Zusammensetzung nach bekannt geworden.

Dufresnoy\*) hat ein sehr sonderbares Salz beschrieben, welches bei der Solfatara erhalten wird. Man bereitet da Schwefel aus Erde, die ausgegraben, in Cylinder von Steingut gelegt und, zur Austreibung des Schwefels, bis auf etwa 400° erhitzt wird. Wenn die Erde wieder herausgenommen wird, so findet man öfters in ihrer Mitte einen Klumpen von ganz regelmässigen Krystallen, in einer Masse von einigen Zoll Durchmesser. Diese Krystalle sind octaëdrisch, besitzen ganz die Form des Alauns, sind aber grün gefärbt und luftbeständig. Sie enthalten, auf 1 Atom Alaun mit seinem richtigen Gehalt von Krystallwasser, 1 Atom  $K\ddot{S} + 12F\ddot{S} + H$ . Dabei kann man wohl fragen, ob das letztere Salz mit Alaun isomorph sei, und beide also aus diesem Grunde zusammenkrystallisirt, oder ob es eine chemische Verbindung sei? Dass es nur in der Mitte der erhitzten Masse gefunden wird, zeigt, dass die Hitze da nicht einen solchen Grad erreicht, dass es seinen

Alaun zusammenkrystallisirt mit schwefelsaurem Eisenoxydul.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LX, 434.



Wassergehalt verlieren kann, welcher nach **Du Fresnoy** hartnäckig zurückgehalten wird.

**Metallsalze.**  
**Eisenchlorid**  
mit Äther.

**Jahn** \*) hat gezeigt, dass Eisenchlorür in reinem Aether unlöslich ist, und dass, wenn wasserfreies Eisenchlorid in Aether aufgelöst und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, das Chlorid zum Chlorür reducirt, und der Aether farblos wird, wie dieses bei den Bestucheff'schen Tropfen bekannt ist. Wenn aber der Aether nicht mit Alkohol gemischt ist, wie in diesen Tropfen, so wird das Chlorür in feinen Tropfen abgeschieden, die unter dem Aether allmählig eine erstarrende Schicht bilden, während der Aether durch Chlorwasserstoffsäure sauer wird.

**Cyaneisen-**  
**ammonium**  
mit Bromam-  
monium.

**Bunsen** und **Himly** \*\*) haben eine krystallisirte Verbindung von Bromammonium und Cyaneisenammonium hervorgebracht, die nach allen ihren äusseren Characteren, Krystallform und Atom-Verhältniss, mit der im Jahresbericht 1837 S. 128 beschriebenen Verbindung, welche Chlorammonium anstatt Bromammonium enthält, übereinkommt. Inzwischen kann das bromhaltige Salz nicht auf gleiche Weise bereitet werden, wie das chlorhaltige aus Cyaneisenkalium, sondern es muss durch directe Vermischung der Auflösungen beider Ammoniumsalze und Verdunsten zur Krystallisation dargestellt werden. Mit Cyanammonium und Jodammonium sind bis jetzt noch keine Tripelsalze erhalten worden.

**Salze von**  
**Nickel.**

**Erdmann** \*\*\*) hat einige Nickelsalze untersucht. **Jodnickel**,  $\text{NiI}$ , welches früher nicht bekannt war,

\*) Ann. der Pharm. XIX, 321.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 208.

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie VII, 249.

und sowohl von Nickelpulver und Jod, als auch von Jodwasserstoffsäure und Nickeloxyd erhalten. Wird von Wasser mit der den Nickeloxysalzen gewöhnlichen grünen Farbe gelöst. Beim Verdunsten wird die Lösung bei einem gewissen Concentrationsgrade braun; worauf, nach völliger Eintrocknung, eine schwarze, fast metallisch glänzende Masse zurückbleibt, die in einem verdünnten Gefäss in schwarzen, metallisch glänzenden Blättern sublimirt werden kann, welche Nickel sind. Wird es so erhitzt, dass es von Luft berührt werden kann, so wird Jod entwickelt, während sich viel Nickeloxyd bildet. Es schmilzt vor der Sublimation nicht. Digerirt man Nickel mit frisch gefälltem Nickeloxydhydrat, entsteht ein basisches Salz, welches rothbraun gefärbt ist. Dieses bleibt oft zurück, wenn Jodnickel in einem offenen Gefäss zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgelöst wird. Es scheint ein sehr überbasisches Salz zu sein, dessen Zusammensetzung nicht gleich ausfiel.

Die Nickelsalze können wie die Kupfersalze mit Ammoniak verbunden werden. Erdmann analysirte, welche mit salpetersaurem und schwefelsaurem Nickeloxyd gebildet werden, so wie die mit Chlornickel und Jodnickel. Diese stimmen darin überein, dass sie schön blau gefärbt sind, und das Nickelsalz mit 2 Atomen Ammoniak enthalten, und ausserdem Krystallwasser. Ihre Bereitungsart war, dass das Nickelsalz zur Sättigung in concentrirtem kaustischem Ammoniak gelöst und die Lösung dann an einen kalten Ort, wo das Salz am besten erhalten werden konnte, gestellt wurde. In einer Verdunstungsglocke

ke über Schwefelsäure erhält man es auch krystallisirt; Alkohol fällt es gewöhnlich unkrystallisirt, aber er fällt nicht alles aus. Erdmann betrachtet diese Salze als aus Ammoniumsalz und Nickeloxyd - Ammoniak zusammengesetzt. Mir scheint es rationeller, sie als Verbindungen des Metallsalzes mit Ammoniak, worin das Ammoniak,  $\text{NH}^3$ , eine additionelle schwächere Basis vorstellt, zu betrachten. Aus der blauen Farbe auf ein mit Nickeloxyd - Ammoniak verbundenes Ammoniumsalz zu schliessen, wäre dasselbe, als wollte man bei dem schwefelsauren Kupferoxyd, welches im wasserfreien Zustande weiss, und mit Krystallwasser blau ist, auf einem Gehalt von Kupferoxydhydrat in dem krystallisirten Salz schliessen.

*Salpetersaures Nickeloxyd - Ammoniak*,  $\text{Ni}\ddot{\text{N}} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , krystallisirt in saphirblauen Octaëdern, deren Ecken bisweilen abgestumpft sind. Es wird leicht von Wasser aufgelöst und beim Kochen zersetzt in salpetersaures Ammoniumoxydsalz, während Ammoniak weggeht und Nickeloxydhydrat niederfällt. Es verpufft, wenn es auf Platinblech erhitzt wird. Bei der trocknen Destillation liefert es Wasser und Ammoniak, darauf rothe Dämpfe, und verpufft. An der Luft verwitert es, hinterlässt ein blauweisses Pulver, welches, wenn die Luft feucht ist, anfängt zu zerfliessen.

*Schwefelsaures Nickeloxyd Ammoniak*,  $\text{Ni}\ddot{\text{S}} + 2\text{NH}^3 + 2\text{H}$ , krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, mit 2 schmälern Seiten an den Enden, von den schmälern Seiten zweiseitig zugespitzt. Zerfällt an der Luft und im luftleeren Raum zu einem

bläulichen Pulver. Beim Kochen wird es wie das Vorhergehende zersetzt.

*Chlornickel - Ammoniak*,  $\text{NiCl} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , krystallisirt in blauen, ins Violette sich ziehenden Octaëdern, oft völlig ausgebildet, oft mit abgestumpften Kanten und Ecken. Es verwittert an der Luft und im luftleeren Raume, und zerfällt zu gelbem Chlornickel. Bei der trocknen Destillation decrepitirt es anfangs, gibt Ammoniak und ein wenig Salmiak aus, und hierauf folgt Chlornickel mit Zurücklassung von grauem Nickeloxyd. Beim Kochen seiner Auflösung in Wasser wird es, wie das Vorhergehende, zersetzt. In Bezug auf die Zusammensetzung dieses Salzes kann hinzugefügt werden, dass 1 Atom Wasser darin das eine Atom Ammoniak in der Verbindung ersetzt, welche aus wasserfreiem Chlornickel und Ammoniakgas gebildet wird  $= \text{NiCl} + 3\text{NH}^3$ .

*Jodnickel - Ammoniak*,  $\text{NiI} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , ist sehr schwer löslich in Wasser, kann aber doch in Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Es verhält sich wie Chlornickel. Aus seiner Lösung in Ammoniak fällt Alkohol ein grünliches Pulver, welches Ammoniak enthält.

*Cyan - Nickelkalium* hat Rammelsberg\*) analysirt und es aus 1 Atom von jedem Cyanür zusammengesetzt gefunden, die jedoch gleichzeitig mit  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser verbunden sind, so dass die Zusammensetzungsformel des Salzes ist  $= 2(\text{NiCy} + \text{KCy}) + \text{H}$ . Die von den Doppelcyanüren des Eisens abgeleitete Zusammensetzung für diese Nickel-Verbindungen war also unrichtig.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 373.

**Oxalsaures  
Zinkoxyd.**

Marchand<sup>\*)</sup> hat das oxalsaure Zinkoxyd analysirt und bestätigt, dass es zwei Atome Wasser enthält, wie Schindler schon vorher gefunden hatte. Bei der Zersetzung desselben durch trockne Destillation erhielt Marchand nicht den niedrigeren Oxydationsgrad, dessen Dulong erwähnt. Marchand hat dabei nicht erwähnt, ob er daraus das Wasser auszutreiben versucht habe, bevor er das Salz der trocknen Destillation unterwarf, wodurch eine Verschiedenheit in dem Resultate entstehen kann. Dulong's Beobachtungen pflegen nicht von der Art zu sein, dass sie nicht bestätigt werden.

**Cyanzink-  
Kalium.**

Rammelsberg<sup>\*\*)</sup> hat das Cyanzink-Kalium analysirt und gefunden, dass es eine wasserfreie Verbindung von 1 Atom von jedem Cyanür ist  $= K Cy + Zn Cy$ , und also eine dem Cyannickel-Kalium analoge Zusammensetzung hat.

**Cyancad-  
mium.**

Rammelsberg hat ferner das Cyancadmium untersucht. Es ist in Wasser löslich und wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat in Cyanwasserstoffsäure auflöst. Es schießt in undeutlichen Krystallen an, die wasserfrei, farblos und luftbeständig sind. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt; es besteht aus 67,87 Cadmium und 32,13 Cyan  $= Cd Cy$ .

*Cyancadmium-Kalium* wird erhalten, wenn man das vorhergehende mit Cyankalium verbindet. Am leichtesten wird es aus essigsaurem Cadmiumoxyd und Cyankalium erhalten, wenn diese zusammen abgedunstet werden. Das Doppelsalz

<sup>\*)</sup> Poggend. Ann. XXXVIII, 144.

<sup>\*\*)</sup> Poggend. Ann. XXXVIII, 371.

krystallisirt in glänzenden, farblosen Octaëdern, die sich an der Luft nicht verändern. Das Salz löst sich in 3 Theilen kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers; ist aber unlöslich in Alkohol. Es schmilzt zu einem klaren, farblosen Liquidum, und erstarrt krystallinisch, wird in höherer Temperatur zerstört und durch Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefelcadmium, aber so fein zertheilt, dass es durchs Filtrum geht. Das Salz ist wasserfrei und besteht aus  $KCy + CdCy$ , gleichwie die Zink- und Nikkelsalze. Durch doppelte Zersetzung können entsprechende Doppelsalze mit anderen Basen erhalten werden. Mit den Salzen von Barium, Strontium, Calcium, Zink, Mangan, Nickel, Blei, Silber, Wismuth, Antimon und mit Zinnchlorür werden weisse Niederschläge hervorgebracht. Schwefelsaures Kobaltoxyd gibt einen braunen Niederschlag, der weiss wird, schwefelsaures Eisenoxydul einen gelben, der grün wird, schwefelsaures Kupferoxyd einen braunen, unter Entwicklung von Cyangas; salpetersaures Quecksilberoxydul wird zu Metall reducirt. Sublimatlösung wird nicht gefällt. Aus Alaun und schwefelsaurem Eisenoxyd werden Thonerde und Eisenoxyd gefällt, während Cyanwasserstoffsäure frei wird. Goldlösung verliert ihre Farbe, es wird Cyangas entwickelt, aber nichts gefällt. Schwefelsaure Talkerde wird nicht gefällt. Diese Niederschläge werden durch Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt. Im Ueberschuss des Fällungsmittel werden die Niederschläge von Kobalt, Nickel und Silber wieder aufgelöst. Der letztge-

nannte wird auch von Ammoniak aufgelöst, worauf Salpetersäure daraus Cyansilber fällt. Die erhaltenen Niederschläge scheinen nicht einfache Doppelcyanüre zu sein, sondern Einmischungen von mehreren zusammengesetzten zu enthalten, weil bei ihren Analysen variirende Resultate erhalten wurden, die sich nicht auf einfache Zusammensetzungsformeln zurückführen liessen.

Jodblei mit  
Jodwasser-  
stoff.

Lassaigne \*) hat gezeigt, dass sich Jodblei mit Jodwasserstoffsäure vereinigt, beim Erwärmen darin löst und beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden, concentrisch zusammensitzenden Nadeln krystallisirt, die aus  $PbI + HI$  zu bestehen scheinen. Beim Erhitzen geht die Säure gasförmig weg, und lässt das Jodblei zurück. Wasser zersetzt die Verbindung, Jodblei fällt nieder, und eine saurere Verbindung bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Beim Kochen erfolgt die Zersetzung vollständig. Auch an der Luft und im luftleeren Raum dunstet die Jodwasserstoffsäure ab, wobei Jodblei zurückbleibt.

Kohlensaures Bleioxyd.

Bischof \*\*) hat gezeigt, dass das Bleiweiss, wie es auch bereitet werden mag, neutrales kohlensaures Bleioxyd, und nicht, wie Pfaff es angesehen hat, ein basisches kohlensaures Salz ist. Seine Eigenschaft, als Farbstoff zu decken, ist stets gleich. Nur dann, wenn es krystallinisch ist, wie z. B. das natürliche kohlensaure Bleioxyd, deckt es nicht, bekommt aber diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade durch Reiben auf einem Reibstein, ohne jedoch so gut, wie das gewöhnliche Bleiweiss zu decken.

\*) Journ. de Chim. medic. 2de Serie, II. 247.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 172.

**Böttiger\*)** hat folgende Vorschrift zur Bereitung eines besonders entzündlichen Pyrophors gegeben, die sich darauf gründet, dass das weinsaure Bleioxyd bei der trocknen Destillation einen pyrophorischen Rückstand liefert. Man reibt 1½ Th. Bleisuperoxyd und 4 Th. wohl getrockneter Weinsäure zusammen, erhitzt das Gemisch in einer engen Flasche oder in einem, an dem einen Ende zugeblasenen Glasrohr, anfangs, so lange es sich aufbläht, gelinde, glüht es darauf, so lange es noch raucht, und verschliesst. Man behält dann ein Kohlenblei zurück, wovon sich auch das kleinste Krümchen an der Luft entzündet, und sogar bei mehreren Graden unter 0° glimmt. Aehnliche können auch mit anderen Pflanzensäuren hervorgebracht werden.

Weinsaures  
Bleioxyd zu  
Pyrophor.

**Berthier\*\*)** hat durch zahlreiche Versuche gezeigt, dass, wenn diejenigen Mineralien, welche wir zur Klasse der Schwefelsalze rechnen, d. h. welche aus einem elektronegativen und einem elektropositiven Schwefelmetall bestehen, mit Blei im grossen Ueberschuss geschmolzen werden, das negative Metall neben einem Theil des positiven durch das Blei abgeschieden wird, die von dem Bleiüberschuss aufgelöst werden, und sich oben auf diesem eine Verbindung von Schwefelblei mit anderen positiven Schwefelmetallen bildet. Diese Versuche haben mehr einen technischen als wissenschaftlichen Zweck.

Blei mit  
Schwefel-  
salzen.

**Vogel\*\*\*)** hat gezeigt, dass, wenn Kupfersalze mit Phosphor gefällt werden, sich sowohl

Kupfersalze,  
Reduction  
derselben

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 478.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 113.

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 109.



durch Phos-  
phor.

metallisches Kupfer als auch Phosphorkupfer bildet. Das letztere ist schwarz und durchdringt oft den Phosphor durch und durch. Aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Kupfer vollständig gefällt. Aus Chlorkupfer wird es nicht vollständig gefällt, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist. Zuerst bildet sich die schwarze Chlorverbindung, und dann wird ein weisses Pulver gefällt. Die Flüssigkeit ist gelb, entwickelt beim Kochen zuerst Chlorwasserstoffsäure und dann, wenn das darin aufgeschlämmte weisse Pulver sich zu schwärzen anfängt, Phosphorwasserstoff, welches selbstentzündlich ist.

Essigsaures  
Kupferoxyd  
mit grösserem  
Gehalt  
an Wasser.

Wöhler\*) hat gefunden, dass, wenn neutrales essigsaures Kupferoxyd in warmem (aber nicht kochendem) Wasser, welches vorher mit Essigsäure sauer gemacht worden war, bis zur Sättigung aufgelöst und die Lösung dann krystallisiren gelassen wird, man grosse Krystalle erhalte von derselben blauen Farbe, wie die des Kupfervitriols ist, deren Form G. Rose (am angef. Orte) näher beschrieben hat. Diese Krystalle bestehen aus  $\text{Cu}\bar{\text{A}} + 5\text{H}$ , und werden, wenn man sie bis zu  $+30$  bis  $+35^\circ$  erhitzt, grün, undurchsichtig, und zerfallen beim gelinden Drücken zu einer Masse von Krystallen des gewöhnlichen Salzes  $\text{Cu}\bar{\text{A}} + \text{H}$ . Je langsamer die Erwärmung geschieht, desto grösser werden die neuen Krystalle. Das Salz scheidet dabei 4 Atome Wasser ab.

Salpetersau-

Herberger\*\*) hat das basische salpetersaure

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 166.

\*\*) Buchner's Rep. Z. R. V, 289.

Wismuthoxyd untersucht auf Veranlassung der Frage, welche ich im Jahresbericht 1835 S. 157 aufwarf, ob nämlich eine saure Lösung von Wismuth mit Wasser ein anderes basisches Salz liefere, als wenn das krystallisirte Salz dadurch zersetzt würde. Herberger hat eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit überschüssig zugesetztem Wasser zersetzt, und einen Niederschlag erhalten, welcher in Rücksicht auf seine Zusammensetzung ganz mit Duflos's Resultat  $= \text{Bi} \ddot{\text{N}} + 3\text{Bi} \ddot{\text{N}}$  übereinstimmte. Durch diesen Versuch ist jedoch das Verhalten nicht aufgeklärt. Ullgren hat nicht nur gefunden, dass, wenn man die Flüssigkeit, die von dem neutralen Salz mit Wasser erhalten wird, filtrirt und in eine grössere Menge tropft, auf's Neue ein Niederschlag entsteht, welcher ganz so zusammengesetzt ist, wie Phillips angegeben hat, (Jahresbericht 1832 S. 187) nämlich  $\text{Bi} \ddot{\text{N}} + 2\text{Bi}$ , sondern auch, dass die gewöhnliche stark saure Auflösung, die durch Auflösen des Wismuths in Salpetersäure bis zur nicht völligen Sättigung erhalten wird, beim Eintropfen in Wasser  $\text{Bi} \ddot{\text{N}} + 2\text{Bi}$  liefert, und dass diese Verbindung kein Wasser enthält, woraus es also klar ist, dass verschiedene Subnitate erhalten werden, je nachdem die Lösung verschiedenen grossen Mengen freier Salpetersäure enthält. Ullgren bemerkt, dass der Wassergehalt in dem einen von diesen basischen Salzen bewirkt, dass beide beim Glühen einen beinahe gleich grossen Rückstand hinterlassen. Man müsste also die Säure und Wasser besonders bestimmen, um zu wissen, welches Salz man hervorgebracht habe.

res Wismuth-  
oxyd.

**Mercurius  
praecipitatus  
albus.**

Kane\*) hat den Mercurius praecipitatus albus analysirt, einen unlöslichen Körper, welchen man durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit kaustischem Ammoniak, in möglichst kleinem Ueberschuss zugesetzt, erhält. Mehrere Chemiker haben ihn vor ihm analysirt. Die Resultate sind abweichend. Im Allgemeinen hat man ihn für ein basisches Salz von 1 Atom Chlorammonium mit 2 Atomen Quecksilberoxyd gehalten. Kane's Untersuchungen zeigen, dass er für diese Zusammensetzung zu viel Quecksilber enthält, und dass er bei der Zersetzung durch trockne Destillation, nur etwa 0,6 von 1 Procent Wasser liefert, während er, wenn er nach der früheren Ansicht Quecksilberoxyd enthielte, so viel Wasser geben müsste, als von 3 Procent Sauerstoff, die in dem Oxyd vorausgesetzt werden, hervorgebracht werden kann, woraus also  $3\frac{1}{2}$  Procent Wasser resultiren müssten. Dagegen können 0,6 von einem Procent schwerlich anders betrachtet werden, als hygroscopisches Wasser, in einem Körper, der einer so hohen Temperatur nicht ausgesetzt werden kann, um ihn trocken zu erhalten. Bei der trocknen Destillation liefert er Quecksilberchlorür, Ammoniak, Stickgas und eine Spur Wasser. Kane suchte in besonderen Versuchen die Menge eines jeden Bestandtheils zu bestimmen. Den Gehalt an Quecksilber fand er bis zu 79,57 Procent. Bei der Zersetzung des Quecksilberchlorids mit Ammoniak fand er, dass von dem Chlor des Chlorids genau die Hälfte in Gestalt von Salmiak in der Lösung blieb, woraus

\*) Ann. der Pharmacie, XVIII, 135, 288.

unbedingt folgt, dass Quecksilber und Chlor in dem mercurius praecipitatus albus sich verhalten, wie in dem Quecksilberchlorür, welches auch bei der Sublimation erhalten wird. Der Gehalt an Ammoniak wurde durch Destillation mit einer Lösung von Schwefelbarium bestimmt, wobei sich Schwefelquecksilber, Chlorbarium und Ammoniak bildeten, von denen Letzteres in die Vorlage überging, in welcher es von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wurde. Aus dem nach der Verdunstung zurückbleibenden Salmiak wurde die Menge des Ammoniaks bestimmt zu 6,72 Procent. Daraus folgt, dass die Verbindung besteht aus:\*)

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber . . .	79,57	2	79,392
Chlor . . . . .	13,91	2	13,881
Ammoniak . . . .	6,72	2	6,727
	<u>100,20</u>		<u>100,000</u>

Hiernach könnte man die Verbindung als  $\text{Hg Cl} + \text{NH}^3$  betrachten. Aber so hat sie Kane nicht betrachtet, sondern nachdem er zu zeigen ge-

\*) Kane giebt als Mittelresultat von seinen Analysen, worin auch solche eingerechnet sind, die offenbar fehlerhafte Resultate gegeben haben, an:

Quecksilber . . . . .	78,60
Chlor . . . . .	13,85
Ammoniak . . . . .	6,77
Verlust . . . . .	0,78

Ich habe dagegen von diesen Versuchen das Resultat ausgesucht, welches am besten ausgeführt und von der Beschaffenheit gewesen zu sein scheint, um das richtigste Resultat geben zu können. Eine Mittelzahl von Analysen muss in keinem andern Fall gezogen werden, als wenn sie einander so nahe kommen, dass nur kleine und unvermeidliche Beobachtungsfehler sie unterscheiden. Im entgegengesetzten Fall kann ein schlechter Versuch das Resultat von mehreren guten verderben.

sucht hatte, dass der Sauerstoffgehalt, welchen er fand, zu geringe sei, um für einen nothwendigen Bestandtheil angesehen werden zu können, und voraussetzend, dass das Präparat 1 Atom Chlorid enthalte, folgerte er, dass das andere Atom Quecksilber nicht in metallischer Gestalt mit dem Ammoniak verbunden sein könne, sondern dass es wahrscheinlicher wäre, dass der Mercurius praecipitatus albus bestehe aus 1 Atom Quecksilberchlorid verbunden mit 1 Atom Quecksilberamid  $= \text{Hg-Cl} + \text{Hg-NH}_2$ , dass folglich in dem Ammoniak 2 Atome Wasserstoff fehlen. Da er aber die Abwesenheit von diesen 2 Atomen Wasserstoff nicht völlig beweisen konnte, so gab er mit rühmenswerther Zurückhaltung diese Idee nur als eine Wahrscheinlichkeit.

Die Darlegung dieser Idee ist von grosser Wichtigkeit, erstlich für die Lehre von der wirklichen Existenz der Amide, von denen wir bisjetzt zwar mehrere von organischer Natur kennen, wo aber die Ansichten über die Zusammensetzungsart mannigfaltig sein können, so wie auch ein Paar von Kalium und Natrium; aber diese mit energischen Verwandtschaften begabten Metalle lassen ebenfalls eine gewisse Unsicherheit in der Beurtheilung der Verbindungsart; und zweitens auch für die Bestimmung der Natur der Körper, mit welchen das Amid verbunden werden kann. Die Richtigkeit von Kane's Ansicht ist mit vollkommener wissenschaftlicher Sicherheit von Ullgren\*) dargethan worden. Er leitete wasserfreies chlor-

\*) In einer der Academie der Wissenschaften eingereichten, noch ungedruckten Abhandlung, die mit einem der chemischen Preise für 1836 belohnt ist.

wasserstoffsäuregas über *Mercurius praecipitatus albus*, welcher bei  $+100^{\circ}$  in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet worden war. Dabei erhielt er keine Spur von Feuchtigkeit, welche hier Chlorwasserstoffsäuregas auf sich verdichtet, und dadurch noch an Volum und Sichtbarkeit zugenommen haben würde, und die Producte waren Quecksilberchlorid und Salmiak. Daraus folgt also, dass Kane's Angabe, dass in der untersuchten Verbindung kein Sauerstoff enthalten sei, richtig ist. Und dass sie  $\text{NH}^2$  enthält, und nicht  $\text{NH}^3$ , beweist Ullgren aus folgenden zwei entscheidenden Umständen: 1) Wäre die Verbindung  $\text{Hg-Cl} + \text{NH}^3$  gewesen, so hätte das Resultat ganz einfach Calomel und Salmiak werden müssen. Wenn aber Chlorwasserstoffsäuregas verbunden wird mit  $\text{Hg-Cl} + \text{Hg-NH}^2$ , so muss ein Doppelatom der Säure seinen Wasserstoff an das Amid abgeben, um damit Ammoniak zu bilden, während das freigewordene Doppelatom Chlor sich mit dem Chlorür zu Chlorid vereinigt. 2) Wird es aus der Bereitung des *Mercurius praecipitatus albus* selbst bewiesen. Wenn der Niederschlag, welcher mit Ammoniak aus Quecksilberchlorid erhalten wird, frei von Sauerstoff ist, und in der Flüssigkeit dessen ungeachtet Chlorammonium gebildet wird, so muss dieses Salz bei seiner Bildung 2 Atome Wasserstoff aufnehmen, auf die Weise, dass das Ammoniak entweder zu Stickoxydgas, welches gasförmig weggeht, oder zu Amid, welches im Niederschlage bleibt, reducirt wird. Denn wenn ein Oxyd aus einem Chlorid gefällt wird, so wird ein Atom Wasser zersetzt, welches seinen Sauerstoff an das Metall, und seinen Wasserstoff

an das Ammoniak giebt. Es ist auffallend, dass dieser entscheidende Beweis Kane entgangen ist. Der Mercurius praecipitatus albus besteht also aus:

	Atome	Procente
Quecksilber. . . . .	2	79,705
Chlor . . . . .	2	13,936
Amid . . . . .	2	6,359



Es bleibt nun noch die wichtige Frage übrig, ist die Verbindung  $\text{Hg-Cl} + \text{NH}^2$  oder  $\text{Hg-Cl} + \text{Hg-NH}^2$ ? Diese Frage ist schwieriger zu beantworten, scheint aber doch aus folgenden, von Kane angestellten Untersuchungen mit einiger Wahrscheinlichkeit entschieden zu werden.

Werden 100 Theile Mercurius praecipitatus albus mit Wasser eine gewisse Zeitlang gekocht, so verwandelt er sich in ein citronengelbes, schweres Pulver, welches nach Kane's Versuch 91,5 wog. Das Wasser hatte Salmiak aufgenommen, dessen Gewicht 10,23 betrug. Zur Bildung dieses Salmiaks war Wasserstoff aus dem Wasser aufgenommen und dessen Sauerstoff mit dem Rückstande verbunden worden, dessen Farbe also von gebildetem Quecksilberoxyd herrührte. Der Salmiak enthält die Hälfte des Chlors der Verbindung und die Hälfte des Amids in Ammoniak verwandelt. Werden diese abgezogen, so bleiben 89,647 übrig = 79,7 Quecksilber, 6,968 Chlor und 3,179 Amid; da aber die Hälfte des Amids als Ammonium abgeschieden war, so hatte sie aus dem Wasser 2 Doppelatome Wasserstoff aufgenommen, während sich dessen Sauerstoff mit dem Quecksilber verband, und davon  $\frac{1}{2}$  in Oxyd verwandelte. Diese Menge beträgt 3,16, und hätte;

den 89,647 hinzugefügt, 93,8 anstatt 91,15 geben müssen. Wenn die gelbe Substanz nicht ganz unlöslich im Wasser ist, so kann davon die Gewichts-Verminderung abgeleitet werden. Kane hat ausserdem eine Menge Analysen darüber angestellt, deren Mittelresultat, sonderbar genug, bis auf die Decimalstellen mit der theoretisch nicht erklärlichen Zusammensetzung, nach welcher hier nur 1 Atom Sauerstoff der Verbindung hinzugefügt werde, gut übereinstimmt. Alle seine Versuche gaben zu viel Quecksilber. Folgende sind die Resultate derselben:

	Mittel- Resultat	Für das Be- ste gehaltene Resultat	Atome	Berech- net
Quecksilber .	86,80	86,23	4	85,70
Chlor . . . . .	8,03	7,77	2	7,49
Amid . . . . .	3,60	3,60	2	3,42
Sauerstoff und Verlust . .	1,67	2,40	2	3,39.

Mit der Annahme, dass das theoretische Resultat sicherer sei, als das davon etwas abweichende der Analysen, zeigt dieses eine Zusammensetzung an, die mit  $\text{HgCl} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2$  ausgedrückt werden kann.

Beim Behandeln des Mercurius praecipitatus albus mit einer alkalischen Lösung bekommt man dasselbe Präparat wie beim Kochen mit blossem Wasser. Das Alkali zersetzt den neugebildeten Salmiak, und Ammoniak wird frei. Bei der Analyse des so erhaltenen gelben Pulvers erhielt Kane denselben Ueberschuss von Quecksilber in den Analysen, wie von dem mit blossem Wasser gebildeten.



Behandelt man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so wird es schwarz. Im Allgemeinen hat man angenommen, dass es dabei in Oxydul verwandelt werde; aber Kane hat gezeigt, dass der schwarze Körper eine andere Zusammensetzung hat. Das Ammoniak zog die Hälfte des Chlors aus; die dabei zurückbleibende Verbindung wiegt von 100 Theilen Chlorür 95,79. Das Quecksilber und Chlor betragen darin 92,6. Sie enthält also noch etwas anders, dessen Gewicht 3,19 ist. Wäre die Hälfte des Quecksilbers in Oxyd verwandelt worden, so könnte dieser Sauerstoff nicht mehr als ungefähr halb so viel betragen. Als die Verbindung mit einer Lösung von Jodkalium destillirt wurde, ging Ammoniak über, welches mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und verdunstet 3,36 Ammoniak von 100 Theilen der analysirten Verbindung lieferte. Dieses zeigt, dass die Verbindung entweder Ammoniak oder Amid enthält, und so viel Amid, als diese Menge von Ammoniak hervorbringen kann, welches genau wieder ersetzt, was an Chlor und Quecksilber fehlte. Wird die Zusammensetzung berechnet nach der bekannten Menge von Chlor und Quecksilber in den erhaltenen 95,79 der neuen Verbindung, und das Ammoniak zu Amid reducirt, so bekommt man folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber . . . . .	88,861	4	88,706
Chlor . . . . .	7,767	2	7,755
Amid . . . . .	3,200	2	3,539
	99,828		

Hieraus folgt die Zusammensetzung =  $\text{HgCl} + \text{HgNH}^2$ . Die Bestätigung dieser Zusammen-

setzung ist von grosser Wichtigkeit. Kane hat die Mengen der Bestandtheile durch directe Versuche bestimmt, die Mittelzahlen waren: 88,33 Quecksilber, 7,93 Chlor, 3,36 Ammoniak, (0,36 Verlust). Jeder dieser Bestandtheile ist durch einen besonderen Versuch bestimmt worden. Dabei ist ein Fehler von fast  $\frac{1}{3}$  Procent unvermeidlich. Inzwischen fordert die Gleichheit der Farbe mit Quecksilberoxydul, dass die Abwesenheit des Sauerstoffs völlig bewiesen werde. Dieses hat Ullgren in seiner vorhin angeführten Abhandlung dadurch dargethan, dass er über diese Verbindung trocknes Chlorwasserstoffsäuregas leitete, welches sodann bei  $+30^{\circ}$  davon absorbirt wurde, wobei die Verbindung eine weisse Farbe annahm. Wenn das neue Product bis zum anfangenden Sublimiren erhitzt wurde, so zeigte sich keine Spur von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, und der Rückstand ergab beim Wiegen das Gewicht, welches nach der Amidformel erhalten werden musste, mit einer so geringen Abweichung, dass er ungefähr  $\frac{1}{1000}$  zu viel wog.

Kane's Resultat ist also auch hier bestätigt. Die theoretischen Resultate, zu welchen diese Untersuchungen führen können, dürften, wie mir scheint, folgende sein: Amid ( $\text{NH}^2$ ) ist ein Körper, welcher, wie Cyan ( $\text{N}\text{C}$ ), mit unorganischen Körpern verbunden werden kann, von denen wir nur Kalium, Natrium, Quecksilber kennen. Fügen wir hier die Erfahrung aus der organischen Natur hinzu, dass es in dem Benzamid verbunden ist mit einem Körper, der, gleich den Metallen, mit Chlor, Schwefel und Sauerstoff verbun-

den werden kann, oder von Oxamid  $= \text{C} + \text{NH}^2$ , worin  $\text{NH}^2$  gegen Chlor zu  $\text{C}\text{Cl}^2$ , welches Chlorkohlenoxydgas ist, vertauscht werden kann, so folgt, dass es dieselbe Rolle wie ein zusammengesetzter Salzbilder, von einem geringeren Grade elektronegativer Natur, spielen kann. Das Quecksilber vereinigt sich damit in zwei Verhältnissen, welche dessen Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor proportional sind, und die niedrigere derselben hat aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Farbe, welche das damit proportionale Oxyd besitzt. Die hier beschriebenen Verbindungen können dann entweder als doppelte Haloïdsalze betrachtet werden, oder, wozu die gelbe Verbindung zu führen scheint, als schwache basische Körper, von welchen die Haloïdsalze (vielleicht entdecken wir sie auch bei den Sauerstoffsalzen) basisch gemacht werden können, gleichwie wir finden, dass es durch Verbindung mit Sauerstoffbasen und Schwefelbasen geschieht. Die gelbe Verbindung ist dann analog mit basischem Quecksilberchlorid ( $= \text{H}\text{Cl} + 3\text{H}$ ), worin hier 1 Atom von der Sauerstoffbase durch 1 Atom Quecksilberamid ersetzt ist. Sie kann auch als aus zwei basischen Haloïdsalzen zusammengesetzt betrachtet werden, die durch 1 Atom Quecksilberoxyd basisch geworden sind, jedes für sich  $= (\text{Hg}\text{Cl} + \text{Hg}) + (\text{Hg}\text{NH}^2 + \text{Hg})$ . Im Uebrigen ist es ziemlich gleichgültig, wie man sich ihre Vertheilung vorstellen will.

Es ist erforderlich, diese Verbindungen benennen zu können. Betrachten wir das Amid, dessen Namen mit Kane in Amidogène umzuän-

dem ich keinen Grund finde, als einen Salzbilder, so müssen die Namen seiner Verbindungen H. B. nach Chlorür und Chlorid gebildet werden. Die beiden Verbindungen des Quecksilbers können wir dann nennen *Quecksilberamidür* und *Quecksilberamidid*. — Es ist klar, dass das Aufsuchen analoger Verbindungen bei andern einfachen Körpern von grossem theoretischen Interesse wird.

Kane hat auch die gelblich weisse Verbindung untersucht, welche durch Behandlung des Quecksilberoxyds in der Wärme mit kaustischem Ammoniak erhalten wird. Bei der Analyse fand er sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Quecksilberoxyd . . .	90,28	3		90,315
Ammoniak . . . . .	4,10	2		4,727
Wasser . . . . .	5,62	2		4,958

Sie kann also zusammengesetzt betrachtet werden aus  $2\text{HgH} + \text{HgNH}^2$ . Kane stellt dafür als eine Möglichkeit folgende Formel auf:  $2\text{Hg} + \text{HgNH}^2 + 3\text{H}$ . Dabei kann der Einwand gemacht werden, dass wasserhaltige Amidverbindungen bis jetzt unbekannt sind, und dass der Gehalt an Sauerstoff genau dem Gehalt an Quecksilber entspricht. Diese Untersuchungen von Kane gehören meiner Ansicht nach zu den wichtigeren des verflossenen Jahres.

Artus \*) hat gefunden, dass wenn Quecksilberjodür unter Wasser dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichts ausgesetzt wird, es sich dunkelolivengrün färbt, und das Wasser dann Jod-  
Quecksilberjodür.

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 63.

wasserstoffsäure enthält. Die neue grüne Verbindung ist also ein basisches Salz. Wie weit diese Zersetzung geht, ist nicht untersucht worden. Trocknes Quecksilberjodür verändert seine hellere grüne Farbe am Sonnenlicht nicht.

Quecksilber-  
jodid.

Böttiger \*) hat gefunden, dass das Quecksilberjodid durch Ammoniak in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt wird; dieses ist noch nicht untersucht, aber es ist wahrscheinlich von analoger Beschaffenheit, wie Mercurius praecipitatus albus. Er fand, dass das Jodid auf nassem Wege krystallisirt erhalten werden kann, wenn man es mit einer Lösung von Salmiak digerirt, während deren Erkalten es in grossen regelmässigen, rothen Krystallen anschießt. Auch wird es von einer Lösung des Salmiaks in Alkohol aufgelöst, und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten.

Lassaigne \*) hat gefunden, dass, wenn man eine Lösung von Jod in Alkohol in kleinen Portionen nach einander mit einer Lösung von Quecksilberchlorid mischt, bis die Lösung farblos geworden ist, und dann in gelinder Wärme abdunstet, daraus ein Salz in farblosen, seidenglänzenden, concentrischen Nadeln anschießt. Ist ein Ueberschuss von Jod vorhanden, so zieht sich öfters die Farbe der Krystalle in's Rosenrothe, welche Farbe aber durch erneuerte Auflösung verschwindet. Dieses Salz kann unverändert sublimirt werden, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und besteht aus 97,88 Procent Chlorid und 2,12 Procent Jod. Lassaigne nimmt an,

\*) Journ. für pract. Chemie VIII, 481.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 106.

dass es aus 1 Atom Jod auf 20 Atome Chlorid bestehe. Was dies für eine Verbindungsart sein mag, ist schwer zu sagen.

Rammelsberg\*) hat das Cyanquecksilberkalium untersucht. Es krystallisirt in Octaëdern, welche aus 1 Atom von jedem Salze bestehen  $= K\text{Cy} + Hg\text{Cy}$ , ohne Krystallwasser. Dieses ist dieselbe Zusammensetzung, welche Defosses fand, nach diesem krystallisirt das Salz in Blättern und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Cyanquecksilberkalium.

Jackson\*) hat dasselbe Salz untersucht und es in Octaëdern krystallisirt gefunden. 100 Theile kaltes Wasser lösen 23 Theile Salz auf. Er hat Doppelsalze hervorgebracht des Cyanids mit Cyanüren von Natrium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, wenn die Lösung des Cyanids mit den Cyanüren derselben vermischt und verdunstet wurde. Alle, Calcium ausgenommen, schossen in Octaëdern (?) an, und decrepitirten beim Erhitzen. Die Lösung derselben wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Salpetersaures Silberoxyd fällte Cyansilber-Quecksilber mit weisser Farbe. Die von ihm angeführten Analysen sind alle unrichtig. Das Natriumsalz enthielt 12, das Bariumsalz 18, und das Calciumsalz 5,3 Procent Wasser.

Harff\*\*) hat das Verhalten der Quecksilberoxyde zu Pflanzensäuren untersucht, nämlich zu Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure,

Quecksilbersalze mit organischen Säuren.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII. 374.

\*\*) Pharmac. Centralblatt, 1836, S. 350.

\*\*\*) Archiv der Pharmacie, V, 246. Pharmac. Centralblatt 1836, No. 20 — 23.

Benzoëssäure, Bernsteinsäure, Galläpfelsäure, Gerbsäure, Schleimsäure, Camphorsäure, Korksäure, Oelsäure, Margarinsäure und Talgsäure. Die meisten von diesen Salzen sind analysirt und das Resultat mit dem der Rechnung verglichen worden. Ferner hat er ihr Verhalten zu Ammoniak untersucht. Bei einigen, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, hat er auch deren Doppelsalze mit Alkalien untersucht. Diese Arbeit ist für die Kenntniss der vielen früher unbekannt gewesenen Salze der Art von grossem Nutzen. Es würde aber zu weitläufig werden, hier die Einzelheiten derselben anzuführen, in Betreff welcher ich daher auf die Abhandlung verweise, und begnüge mich hier mit der Anführung der allgemeinen Resultate: Die *Oxydulsalze* sind beinahe alle ohne Ausnahme farblos, werden aber in feuchtem Zustande im Sonnenlichte grau. Sie sind wenig oder gar nicht in Wasser löslich, und, wenn sie damit gekocht werden, zersetzen sie sich, entweder in ein löslicheres saures und in ein basisches unlösliches Salz, oder in Metall und Oxydsalz. Die etwas löslichen besitzen einen metallischen Geschmack. Kaustisches Kali scheidet aus ihnen das Oxydul mit schwarzer Farbe. Kaustisches Ammoniak ertheilt ihnen ebenfalls eine schwarze Farbe, aber der Niederschlag enthält Ammoniak. Die schwarze Verbindung, welche dabei gebildet wird, ist nach folgender Formel worin  $\bar{S}$  die Säure bedeutet, zusammengesetzt:  $\text{Hg}\bar{S} + 3\text{Hg} + \text{NH}^3$ . (Dabei darf man vermuthen, dass mit Bezug auf die vorhin angeführten Untersuchungen von Kane, die richtige Formel ent-

weder  $(\text{Hg}\bar{\text{S}} + \text{Hg}) + (\text{HgNH}^2 + \text{Hg})$  oder  $\text{Hg}\bar{\text{S}} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2$ , und dass sie also mit der gelben Quecksilberchloridverbindung analog zusammen gesetzt sei.) Von diesem Verhalten machen jedoch Galläpfelsäure und Gerbsäure dadurch eine Ausnahme, dass in das Salz der ersteren Säure 5, und in das der letzteren 4 Atome Oxydul auf 1 Atom der Säure und 1 Atom Ammoniak eingehen. Wenn diese schwarzen ammoniakhaltigen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst werden, so zieht diese die Säure und einen Theil des Oxyduls aus, und lässt eine weisse, ammoniakhaltige Verbindung von Salpetersäure und Ammoniak zurück. Kaustisches Kali entwickelt daraus Ammoniak, und lässt reines Oxydul zurück. Keins von diesen Oxydulsalzen enthält chemisch gebundenes Wasser. Einige von ihnen können sublimirt werden, wiewohl nicht ohne partielle Zersetzung, die meisten werden dabei gänzlich zersetzt und geben metallisches Quecksilber. Die *Oxydsalze* sind meistentheils krystallinisch, gewöhnlich farblos, luftbeständig, löslicher in Wasser, und werden durch Köchen damit in ein unlösliches basisches und in ein lösliches saures Salz zersetzt. Kali scheidet daraus das Oxyd ab. Ammoniak bildet damit eine Ammoniakverbindung, deren Formel ganz dieselbe ist, wie die für die Oxydulverbindung, wenn Quecksilberoxyd darin an die Stelle des Oxyduls gesetzt wird (also alle wahrscheinlich analog mit dem gelben Körper, worin Mercurius praecipitatus albus durch Wasser verwandelt wird.) Diese sind etwas löslich in Wasser, wenn die Oxydulverbindungen unlös-



lich sind. Die Oxydsalze sind alle wasserfrei, mit Ausnahme des benzoësauren, welches 1 Atom Wasser enthält. Theils werden sie von stärkeren Säuren vollkommen aufgelöst, theils bleibt das Salz der stärkeren Säure ungelöst, wenn dieses schwer löslich ist.

Cyansilberkalium.

Rammelsberg \*) hat das Cyansilberkalium untersucht. Dieses Salz krystallisirt in Octaëdern und bisweilen in federartig gestreiften Tafeln. Die Seiten der Octaëder haben bisweilen treppenförmige Vertiefungen. Das Salz ist wasserfrei und besteht aus  $K\text{Cy} + Ag\text{Cy}$ .

Cyanplatin.

Döbereiner \*) hat verschiedene interessante Verhältnisse bei dem blauen Doppelsalze, welches durch Eintröpfeln von Cyanplatinkalium in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten wird, aufgefunden. Nach ihm ist diese blaue Verbindung ein Tripelsalz, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Cyanplatinkalium in einem noch unbekannten Verhältnisse besteht. Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus salpetrige Säure, und auf Platinblech verpufft es. Wird der blaue Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser zum Kochen erhitzt, so wird das Oxydulsalz ausgezogen und der Niederschlag wird weiss. Diesen weissen Körper hat Döbereiner untersucht und aus 48 Theilen Platincyanür und 52 Theilen Quecksilbercyanid  $= Hg\text{Cy} + Pt\text{Cy}$ , zusammengesetzt gefunden. Uebergiesst man diesen weissen Rückstand mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und überlässt ihn damit der freiwilligen Verdunstung bei gelinder Wärme, so wird

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 376.

\*\*) Poggend. Ann. XXVII, 545.

er wieder schön blau, und nach fortgesetztem Abdunsten orangeroth. Die letztere Verbindung enthält salpetersaures Quecksilberoxyd, und liefert mit kaustischem Kali Quecksilberoxyd ohne alle Einmischung von Oxydul, und in der alkalischen Lösung bleibt das Cyanplatinkalium zurück.

Wird die Verbindung von Quecksilbercyanid mit Platincyanür in einer Retorte erhitzt, so wird das Cyanid zersetzt. Man erhält Quecksilber und Cyangas, während Platincyanür, welches gelindes Glühen erträgt, in der Retorte zurückbleibt, in Gestalt eines schönen grüngelben Pulvers, welches in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist. Beim Verbrennen an der Luft hinterlässt es 78 bis 79 Procent Platin.

Zersetzt man das erwähnte Doppelcyanür - Cyanid durch Schwefelwasserstoff, so bleibt in der Lösung das Platincyanür mit einem Doppelatom Cyanwasserstoff chemisch verbunden zurück.  $= \text{PtCy} + \text{H Cy}$ . Diese Flüssigkeit reagirt auf freie Säure. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bis zur Trockne hinterlässt sie eine grüngelbe, auf der Oberfläche metallisch glänzende, in's Gelbe oder Rothe spielende Masse, die in feuchter Luft zerfließt und von wasserfreiem Alkohol aufgelöst wird. Mit Alkali bildet sie Doppelcyanüre. Beim langsamen Verdunsten in trockner Luft oder über Schwefelsäure, krystallisirt sie in sternförmig gruppirten Nadeln, die zwischen goldgelb und kupferroth besonders schön irisiren. Von Sonnenlicht werden sie nicht verändert und ertragen  $+ 100^\circ$  ohne zersetzt zu werden. Darüber erhitzt, liefern sie Cyanwasserstoffsäure, während Cyanür zurückbleibt. Wird eine Auflösung davon in Al-

kohol mit Salpetersäure vermischt, auf einer Glasplatte bis zur Trockne verdunstet, und hierauf stark erhitzt, so bekommt man einen ausgezeichnet schönen Platinspiegel.

... Auch Iridium soll eine gleichartige Verbindung liefern.

Zinnchlorür  
mit Platin-  
chlorür.

Kane \*) hat gefunden, dass Zinnchlorür und Platinchlorür in zwei, ihren Proportionen nach noch nicht bestimmten Verhältnissen verbunden werden können. Die Verbindung, welche am meisten Platin enthält, ist olivengrün, krystallinisch und zerfliesslich. Durch Verdünnung ihrer Auflösung mit viel Wasser wird sie gefällt und liefert ein Gemisch von den Oxydulen der Metalle, während sich in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure bildet. Die mit weniger Platin ist roth, in wenig Wasser mit rother Farbe löslich, wird aber durch eine grössere Menge gefällt und gibt einen chocoladebraunen Niederschlag, welcher ein basisches Doppelsalz von Platin- und Zinnchlorür mit Zinnoxidul ist. Dieses Pulver wird durch Ammoniak in schwarze, krystallinische Körner verwandelt, fängt beim Erhitzen Feuer und verbrennt wie Zinnoxidul, worauf ein Gemisch von Platin mit Zinnoxid zurückbleibt.

Jodgold.

Johnston \*\*) hat die Verbindungen des Goldes mit Jod untersucht. Tropft man eine Lösung von Goldchlorid in eine Lösung von Jodkalium, so fällt Goldjodür mit grüngelber Farbe nieder und die Lösung enthält Kaliumjodid, wovon sie eine braune Farbe besitzt. Tropft man dagegen Jod-

\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 135.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 266.

kalium in Goldchlorid, so fällt ein Gemisch von Goldjodid und Jod nieder. Mischt man Goldchlorid mit einer vorher erwärmten Lösung von Jodkalium so lange der Niederschlag wieder aufgelöst wird, so schiessen daraus beim Erkalten sehr schöne, goldgelbe Krystalle von Jodür an. Diese Krystalle enthalten eine kleine Menge fein zertheilten metallischen Goldes eingeschlossen. Um das Jodür völlig rein zu erhalten; muss man Goldchlorür bereiten und dieses in der Kälte mit Jodkalium in so geringem Ueberschuss, wie möglich, zersetzen, nach dem Waschen ist es ein blassgrünes Pulver. Löst man es in Jodkalium und lässt es krystallisiren, so erhält man wieder goldglänzende Krystalle, die aber die Farbe und den Glanz von Gold haben, dessen Jod in Verbindung mit Jodkalium geblieben ist. Bei  $+150^{\circ}$  fängt es an, Jod abzugeben, und lässt zwischen  $+300^{\circ}$  und  $+400^{\circ}$  reines Gold zurück.

*Goldjodid.* Dieses ist bis jetzt noch nicht bekannt gewesen. Man erhält es durch Eintröpfeln von Goldchlorid in verdünntes Jodkalium, wobei man dieses umschüttelt, so dass der Niederschlag wieder aufgelöst wird. Dabei wird anfänglich ein lösliches Doppelsalz gebildet, und hierauf, wenn mehr Chloridlösung hinzukommt, fällt das Jodid nieder, während am Ende die Flüssigkeit farblos wird. Das Jodid ist ein dunkelgrünes Pulver, welches beim Waschen unbedeutend zersetzt wird; von dem aber beim Trocknen Jod abdunstet, so dass zuerst Jodür und zuletzt Gold zurückbleibt. Das feuchte Pulver wird von Jodwasserstoffsäure aufgelöst und liefert beim freiwilligen Verdunsten schwarze Krystalle, die an der Luft

purpurfarben werden. Mit Ammoniak gibt es jodhaltiges Knallgold, mit anderen Jodsalzen aber Doppelsalze.

*Kaliumgoldjodid* wird erhalten, wenn 4 Atome Jodkalium und 1 Atom Goldchlorid zusammen in wenig Wasser aufgelöst und freiwillig verdunsten gelassen werden. Es krystallisirt in schwarzen, glänzenden, der Länge nach gestreiften, zwei-seitig zugespitzten Nadeln, welche von Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure gelöst, von reinem Wasser aber in Gold und Kaliumsuperjodid zersetzt werden. Das Salz ist wasserfrei. In der Luft wird das Jodid zersetzt. Bei der trocknen Destillation geht das Jod weg und die Krystalle behalten ihre Form mit Goldglanz. Es besteht aus  $KI + AuI^3$ . Das *Natrium- und Ammonium-Goldjodid* krystallisiren über Schwefelsäure in stark glänzenden, schwarzen, vierseitigen Prismen. Sie zerfliessen an der Luft, besonders das Natriumsalz. Ein *Eisen-Goldjodid* wurde auch krystallisirt erhalten.

**Chemische  
Analysen.  
Chlor, Brom  
und Jod zu  
scheiden.**

O s a n n \*) hat Methoden zur quantitativen Scheidung von Chlor, Brom und Jod angegeben. In Betreff seiner Methode, Chlor und Brom zu trennen, muss ich auf seine Abhandlung hinweisen. Sie kann an Sicherheit mit der von Löwig (Jahresb. 1833 S. 160) verglichen werden. Seine Art, das Jod aus einem Gemisch von Chlor und Brom zu scheiden, besteht darin, dass man alle drei in eine Kaliumverbindung überführt, die drei Haloïdsalze in Wasser auflöst, die Auflösung mit arseniger Säure oder arsenigsaurem Ammoniak

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 370.

versetzt, und zur Trockne verdunstet worauf, die Verbindung von arseniger Säure mit Jodkalium ungelöst zurück bleibt. Sie wird dann durch Schwefelwasserstoff, und das Jodkalium mit einem Silbersalz zersetzt, wobei man Jodsilber erhält, welches gewogen werden kann. Wenn aber die Jodverbindung nicht ganz unlöslich in Wasser ist, wiewohl sie schwerlöslich ist, so scheint mir diese Methode nicht so scharf zu sein, wie die von Fuchs (Jahresb. 1835 S. 164) angegebene. Uebrigens muss bemerkt werden, dass Rose's Methode, ein Gemisch von Chlor und Jod quantitativ zu bestimmen (Jahresb. 1836 S. 197), mit derselben Sicherheit auch auf Chlor und Brom angewandt werden kann.

Smith\*) hat folgende Methode angegeben, um Baryterde und Strontianerde quantitativ zu scheiden. Die neutralen Salze derselben werden in viel Wasser aufgelöst und mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von chromsaurem Kali (vermuthlich ist hier das neutrale gemeint) gefällt. Das Barytsalz fällt nieder und das Strontiansalz bleibt in der Lösung zurück, und wird mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Versuche, die mit bekannten Gemischen angestellt wurden, gaben ein genaues Resultat. Der Barytgehalt kann aus dem Gewicht des geglüheten chromsauren Salzes mit aller Sicherheit berechnet werden.

Baryterde  
und Stron-  
tianerde zu  
scheiden.

Antho n\*\*) wendet auf gleiche Weise neutrales wolframsaures Natron zur Scheidung der Kalkerde von Talkerde an. Eine verdünnte Lö-

Scheidung  
der Kalkerde  
und Talk-

\*) L. and E. Ph. Mag. VIII, 259.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 11.

erde, so wie  
der Talkerde  
und Thonerde.

sung, welche jedoch keinen Ueberschuss von Säure enthält, aber Salmiak so wie auch überschüssiges Ammoniak enthalten kann, wird mit wolframsaurem Natron gefällt, und liefert neutrale wolframsaure Talkerde. Die Talkerde bleibt allein in der Flüssigkeit und kann daraus auf die gewöhnliche Weise gefällt werden. Inzwischen ist es zu bezweifeln, dass diese Methode bei Analysen dieselben Bequemlichkeiten darbietet, wie die Fällung mit oxalsaurem Ammoniak. Auch Thonerde und Talkerde können auf dieselbe Weise getrennt werden, weil die Thonerde allein gefällt wird. Weinsäure verhindert die Fällung, aber nicht Oxalsäure.

Trennung  
von Zinkoxyd und  
Manganoxydul.

Richter \*) hat folgende Methode angegeben, Zinkoxyd und Manganoxydul zu scheiden. Das Gemisch von beiden wird aufgelöst in Salpetersäure, die Auflösung zur Trockne verdunstet und darauf die Niträte in einem Porcellantiegel erhitzt, bis kein Geruch von Salpetersäure mehr bemerkt werden kann. Dann wird das Gemenge von Zinkoxyd und Manganoxyd herausgenommen, zu Pulver zerrieben und in der Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, worin sich das Zinkoxyd löst und das Manganoxyd zurückbleibt. Nachdem das Zinkoxyd aufgelöst ist, wird das Manganoxyd noch einmal in der Kälte mit verdünnter Essigsäure macerirt. Das darauf mit kohlensaurem Natron gefällte Zinkoxyd enthält keine Spur von Manganoxyd und in dem Manganoxyd kann kein Zink entdeckt werden.

---

\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 139.

Gay-Lussac\*) hat bemerkt, dass Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll, oft schwefelhaltig vorkommt. Ist dann die Salpetersäure, worin es aufgelöst wird, nicht hinreichend stark, so bleibt Schwefelsilber ungelöst. Im Ansehen unterscheidet es sich von Gold, welches bisweilen ungelöst bleibt, durch ein weniger grossflockiges Aussehen; es sinkt aber eben so leicht nieder. Man löst es leicht durch Zusatz von stärkerer Salpetersäure oder destillirter Schwefelsäure und Erhitzen im Wasserbade. Ohne diese Vorsichtsmassregel fällt der Silbergehalt zu niedrig aus.

Schwefelgehalt im Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll.

Paton\*\*) empfiehlt, wenn es sich um die Auffindung von arseniger Säure in thierischen Substanzen handelt, aus der gemischten Auflösung die letzteren erst durch Galläpfelinfusion zu fällen, und hierauf das Arsenik durch Schwefelwasserstoff. Es ist ungewiss, welche Vorzüge diese Methode haben kann vor der von Taufflieb (Jahresb. 1836 S. 198), welcher die thierischen Substanzen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kaustischem Kali fällt.

Entdeckung der arsenigen Säure.

Marsh\*\*\*) hat eine andere Methode vorgeschlagen, die Aufmerksamkeit verdienen dürfte, wenn sie anders bei einem sehr kleinen Arsenikgehalt glückt. Diese Methode hat zum Princip, das Arsenik in Arsenikwasserstoff zu verwandeln, was nach seinen Versuchen sehr leicht gehen soll, wenn man die Masse, worin man Arsenik

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIII, 334.

\*\*) Journ. de Ch. med. 2. Serie, II, 524.

\*\*\*) Ed. New Phil. Journ. XXI, 229.



vermuthet, sauer macht und dann Zink einlegt. Das entwickelte Wasserstoffgas wird dann arsenikhaltig. Er hat dazu recht passende Apparate ausgedacht, benutzt aber das Gas nicht gut, um das Arsenik zu entdecken. Er sammelt das Gas, lässt es aus einer feinen Oeffnung ausströmen und zündet es an, worauf entweder eine Glasscheibe über die Flamme gehalten wird, auf welcher sich dann metallisches Arsenik niederschlägt, oder er leitet sie in eine an beiden Enden offene Glasröhre, in welcher sich dann sowohl metallisches Arsenik als auch arsenige Säure verdichtet. Marsh hat jedoch in diesem Falle eine Eigenschaft des Gases übersehen, deren man sich mit weit grösserer Sicherheit bedienen kann, nämlich die, dass man das Gas durch ein Rohr leitet, welches auf einer Stelle glühend gehalten wird; wodurch das Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird in Arsenik, welches sich etwas entfernt an einer kälteren Stelle des Glases absetzt, und in reines Wasserstoffgas, welches weggeht. Auf diese Weise bedarf man keines anderen Apparats; als einer gewöhnlichen Gasentwickelungsflasche, aus welcher man das Gas in dem Maasse, als es gebildet wird, durch ein Glasrohr, welches man über einer Spirituslampe glühend erhält, leitet. Will man der grösseren Sicherheit wegen ein wenig gewogenes, mit Wasserstoff reducirtes Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legen, so bekommt man weisses Arsenikkupfer, und man kann mit der äussersten Genauigkeit das Arsenik wägen, welches in dem Gase enthalten war.

Ich löste einen Milligramm weissen Arsens in ein wenig verdünnter Schwefelsäure auf, ver-

dünnte diese Lösung bis auf den Raum von etwa 6 Unzen Wassers, und leitete das erhaltene Wasserstoffgas über ein Stück gewogenen, vorher mit Wasserstoffgas reducirten Kupfers, welches in einer engen Glasröhre glühend erhalten wurde; die Reaction auf Arsenik fiel ganz deutlich aus. Der vordere Theil des Kupfers wurde silberweiss und roch stark nach Arsenik, als er vor dem Löthrohr erhitzt wurde. Als der Versuch mit einem Centigramm arseniger Säure angestellt wurde, so wurden ungefähr  $\frac{2}{3}$  von dem darin befindlichen Arsenik mit Kupfer verbunden erhalten. Hiernach scheint es dass, wenn diese Probe auch nicht quantitativ anwendbar ist, sie doch in qualitativer Beziehung alle Aufmerksamkeit verdient, und mehr wird in gerichtlichen Fällen nicht verlangt.

Simon\*) hat vorgeschlagen, zur Reduction des Arseniksulfids, anstatt der kohlehaltigen Kalkerde aus verbrannter weinsaurer Kalkerde, sich der aus Kalkerdehydrat bereiteten kaustischen Kalkerde zu bedienen, diese auf das Arseniksulfid zu legen und zu glühen, bevor das letztere in Dampfform dadurch geleitet wird. Aber auch diese Methode hat die Unbequemlichkeit, dass die Kalkerde vorgestossen wird und daher oft zurück geführt werden muss, und man in jeder Hinsicht mit kaustischer Kalkerde nur einen Theil des Arseniks bekommt. Mit aller Bequemlichkeit wende ich eine lockere, mit einer Lauge von kohlensaurem Natron getränkte, dann getrocknete, und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglühte

**Kohle an.** In ein, an dem einen Ende zugeschmolzenes Rohr von einer halben Linie inneren Durchmessers wird zuerst das Schwefelmetall gelegt, und darauf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll lang Stückchen von dieser Kohle, welche oben zusammengepackt werden; darauf wird das Rohr vor der Kohle in eine feine Spitze ausgezogen, so dass das Ganze folgendes Ansehen hat:

worin *a* das  
Schwefelarsenik



ist, *b* die natronhaltige Kohle, und *c* das ausgezogene Ende der Röhre. *b* wird mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, bevor *a* in die Flamme geführt wird. Das Schwefelmetall vereinigt sich mit dem Natron ohne Reduction, aber während der Glühhitze, wobei die Röhre auf einem Triangel ruhen muss, da sie erweicht, bildet die Kohle allmählig Schwefelnatrium auf Kosten des Schwefels des Arseniks, und das Arsenik wird vollständig in das ausgezogene Rohr *c* sublimirt. Es ist klar, dass dieselbe Methode auch für die arsenige Säure in Anwendung gebracht werden kann. Diese Methode hat vor der von Liebig mit Kalkerde und Kohle keinen andern Vorzug, als dass die Masse ruhig liegt, und dass die Natronkohle in wenigen Minuten in einem Platintiegel für diesen Zweck bereitet werden kann.

**Einfache Analyse des Kanonenmetalls.**

**S o b r e r o** \*) hat eine einfache Analysirmethode des Kanonenmetalls, welches aus Zinn und Kupfer besteht, angegeben. Gewöhnlich wird die Analyse mit Salpetersäure gemacht; das Zinnoxid

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 171.

aber, was dann erhalten wird, ist kupferhaltig, und giebt den Zinngehalt zu gross, wiewohl dieser Fehler sehr unbedeutend ist. **Sobrero** leitet trocknes Chlorgas über Feilspäne des Metalls. Bei einer gelinden Wärme fängt die Absorption des Gases an, und die Masse erhält sich dann von selbst warm; gegen das Ende wird sie durch gelinde Erhitzung unterstützt, wobei das Zinnchlorid abdestillirt und gesammelt wird, und das Kupferchlorid bleibt in dem Gefäss zurück. Der Versuch wird bequem in einer Kugel, die an eine Barometerröhre geblasen ist, angestellt.

**Suckow** \*) hat die Aufmerksamkeit auf fehlerhafte Angaben gerichtet, die bei Löthrohrversuchen durch die Hervorbringung von 2 Complementfarben in der Glasperle entstehen können; z. B. wird von Mangansuperoxyd und Kupferoxyd, wenn sie in einer gewissen und kleinen Menge gemischt sind, die Glasperle im Oxydationsfeuer farblos, und im Reductionsfeuer zeigt sich daran nur die Reaction von Kupfer. So können Kobaltoxyd und eisenhaltige Wolframsäure, Uranoxyd und Manganoxyd einander die Farben wegnehmen. Diese Umstände gelten jedoch nur für einen gewissen Fluss, und werden durch einen andern leicht entdeckt.

Einwirkung  
der Comple-  
mentfarben  
bei Löthrohr-  
Versuchen.

**Brunner** hat bei seinen Versuchen über die Untersuchung der atmosphärischen Luft, sowohl auf ihren Wassergehalt als auch Sauerstoffgehalt, sich des Saugens mittelst ausfliessenden Wassers bedient, was gewiss die beste und bequemste Art ist, Gas mit einer gewünschten Schnelligkeit über

Apparate.  
Saugapparat.

\*) Poggend. Ann XXXIX, 326.

Körper zu leiten, die man der Einwirkung des Gases aussetzen will. Nachdem man nun Caoutchouc mit Hülfe von Wasserdämpfen zu grösseren Ballons von völliger Dichtigkeit ausblasen kann, ist nichts leichter, als zuerst das Gas in dem Ballon aufzufangen, und dann durch Saugen von Wasser die Schnelligkeit des Durchgangs des Gases durch den Apparat zu bestimmen. Brunner hat in dieser Hinsicht einen Saugapparat von grosser Bequemlichkeit und Anwendbarkeit erfunden. Man findet ihn in Poggendorff's Annalen Bd. XXXV. p. 264 ausführlich beschrieben und abgebildet. Er gestattet mannigfaltige Anwendungen, z. B. zu eudiometrischen und hygrometrischen Versuchen, zur Bestimmung der Kohlensäure und anderer in der Luft enthaltener Substanzen, zum Abdampfen und Austrocknen, zu Verbrennungs-Versuchen in allen Fällen, wo die Verbrennungsproducte flüchtig sind und im freien Raume nicht aufgesammelt werden können, in welcher Beziehung Brunner Versuche über die Verbrennung von Schwefel, Phosphor und Kohle, und über die Erzeugung und Bereitung ihrer Säuren angestellt und beschrieben hat, wie denn überhaupt die Anwendung dieses Principes wahrscheinlich einen wichtigen Beitrag zu den Methoden bei der Ausführung genauer Untersuchungen künftig ausmachen dürfte.

Kohlensäure-  
gas von  
schwefligsau-  
rem Gas und  
Schwefel-

Gay-Lussac \*) hat eine sehr einfache Art beschrieben, um schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas von Kohlensäuregas zu scheiden. Sie besteht darin, dass man das Ende

---

(\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 333.

eines zugeblasenen Glasrohrs von der Art, wie sie gewöhnlich als Rührstäbe gebraucht werden, in Mehlkleister taucht und sie dann in gröblichem Pulver von Braunstein rollt. Wenn die Masse trocken ist, sitzt der Braunstein fest an. Man bringt sodann das mit Braunstein umgebene Ende in das Gas, worauf sogleich die Absorption anfängt, und, wenn sie beendet ist, wird der Glasstab herausgezogen. Bisweilen, wenn die Absorption rasch gewesen ist, erfordert es die Vorsicht, ein anderes Rohr der Art einzubringen, um zu erfahren, ob kein Theil des absorbirbaren Gases übrig geblieben ist.

Wasserstoff-  
gas zu schei-  
den.

Dasselbe soll auch mit Stickoxydgas glücken.

Stickoxyd-  
gas mit Koh-  
lensäuregas.

Fritzsche. \*) hat einen kleinen zweckmässigen Apparat zur Analyse kohlensaurer Salze beschrieben. Man bläst an ein Barometerrohr zwei Kugeln dicht neben einander von erforderlicher Grösse, und schmilzt das Rohr zwischen ihnen schwach zusammen, so dass die Oeffnung desselben ein wenig enger wird. Beide Enden werden aufwärts gebogen, und der Apparat an einem, beide Enden fassenden Metalldrath aufgehangen. In die eine Kugel wird das kohlensaure Salz und in die andere die Säure eingewogen. Jedes Ende wird mit einer, mit Chlorcalcium gefüllten, Röhre mittelst eines Korks versehen, und der Apparat gewogen. Darauf lässt man die Säure in kleinen Portionen auf das kohlensaure Salz fliessen. Das Kohlensäuregas geht durch das Chlorcalcium aus beiden Enden weg, und, wenn das kohlensaure Salz aufgelöst ist, lässt man trockne Luft durch

Apparat zur  
Analyse koh-  
lensaurer  
Salze.

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 305.

den Apparat gehen, um das zurückgebliebene Kohlensäuregas auszutreiben, worauf sich der Kohlensäuregehalt aus dem Gewichts-Verlust ergibt.

Apparat zur  
Digestion mit  
flüchtigen  
Flüssigkeiten.

Zenneck<sup>\*)</sup> und Mohr<sup>\*\*)</sup> haben Apparate zur Extraction mit flüchtigen Flüssigkeiten beschrieben. Beide bestehen in einer, oben auf das Digestions-Gefäss gestellten Kühlgeräthschaft, von welcher das Verdichtete wieder zurückfließt. Der Apparat von Mohr ist der einfachste und besteht in einem engen Rohr, welches mit einem weiteren umgeben ist, worin sich kaltes Wasser befindet, welches man durch einen steten Strom erneuern lassen kann. — Die einfachste Art für diese Digestionen ist jedoch ohne Zweifel ein Wasserbad, dessen Temperatur bei dem Siedepunkte der flüchtigen Flüssigkeit stationär erhalten wird, und wobei die Digestion in einem völlig verschlossenen Gefäss möglich ist.

Vorrichtung  
zum Bohren  
von Löchern  
durch Körke.

Mohr<sup>\*\*\*)</sup> hat eine einfache und sehr gute Methode beschrieben, um Löcher durch Körke zu bohren. Man lässt sich durch Zusammenlöthen der Kanten Cylinder von Eisenblech machen, von abnehmendem Durchmesser, so dass sie in einander passen, z. B. eine Anzahl von 12 Stück. Diese werden nun in Bohrer für Löcher von verschiedener Grösse verwandelt, auf die Weise, dass sie an dem einen Ende mit einer halbrunden Feile zu einer sägeförmig scharfen Kante zuge-  
schärft werden. An dem andern Ende biegt man die Kanten um, um beim Bohren mit der Hand

<sup>\*)</sup> Centralblatt, 1836, 411.

<sup>\*\*)</sup> Centralblatt, 1836, 742.

<sup>\*\*\*)</sup> Ann. der Pharmacie, XXI, 92.

aufdrücken zu können, oder man befestigt daran ein rundes hölzernes Heft, oder, wenn man eine Drehbank zur Hand hat, befestigt man sie in die Patrone derselben. Mit Hülfe dieser Cylinder bohrt man mit grosser Leichtigkeit ein ganz glattes Loch in einen Kork, und das ausgebohrte Stück wird mit dem nächstfolgenden Rohr herausgestossen, und bildet einen guten schmälern Kork. Bedarf man dünne, hohle Korkcylinder, so bohrt man erst ein Loch mit einem Rohr von einer gewissen Dicke, und hierauf ein anderes, wobei man den Cylinder in das Rohr bekommt.

Dabei wird man nicht durch Korkspäne be-  
 hstigt. Um die Bohrer von recht passender Grös-  
 se wählen zu können, hat man die Cylinder num-  
 merirt, bohrt damit ein Loch in eine Korkscheibe,  
 und nummerirt auch diese Löcher, da man dann  
 mit dem Glasrohr, welches in einem Kork befe-  
 stigt werden soll, das am besten passende Loch  
 prüfen kann.





## Mineralogie.

Krystall-  
lehre.

v. Kobell\*) hat seine Ansichten in der Krystallehre mitgetheilt, worin er die Begriffe über Krystallsystem und Krystallreihen, über Grundformen und deren Entstehung, und über die Entstehung secundärer Gestalten zu bestimmen sucht. Er gibt eine Eintheilung der Krystalle nach ihren physischen Eigenschaften und begleitet sie mit Anmerkungen und Ansichten aus den krystallographischen Arbeiten von Rose, Naumann und Mohs. In Betreff alles dieses muss ich auf seine Abhandlung verweisen.

Einfluss der  
Krystall-  
struktur auf  
die elektri-  
sche Polari-  
tät der Kry-  
stalle.

G. Rose\*\*) hat das Verhältniss der Krystallform zu der elektrischen Polarität beim Turmalin untersucht. Diese interessante Arbeit enthält die Beschreibung der Turmaline von 25 verschiedenen Orten. Die Abänderungen der Form, welche dieselben darbieten, sind einzeln beschrieben und abgebildet. Die Krystallform des Turmalins ist bekanntlich rhomboëdrisch. Die Krystalle sind Combinationen von 3-, 6- und 12seitigen Prismen mit Rhomboëdern, Scalenöedern und quer abgestumpfter Endfläche. Das allgemeine Resultat in Betreff des Verhältnisses der Krystallform zur Polarität ist: *dass das Ende des Krystalls, wo die Flächen des Haupt-Rhomboëders von den*

\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 153.

\*\*) Poggend. Ann, XXXIX, 285.

Seitenflächen des dreiseitigen Prisma's ausgehen, beim Erkalten negativ, und die, wo die Flächen des Rhomboëders auf die Seitenkanten des Prisma's aufgesetzt sind, positiv werden; und dass es sich beim Erhitzen umgekehrt verhält. In einer grossen Menge von Fällen ist dieses Verhalten deutlich; wo es aber in Rücksicht auf die grössere Mannigfaltigkeit der Combinationen undeutlich ist, kann es jedoch abgeleitet werden.

Ehrenberg \*) hat unter dem zusammengesetzten Mikroskop die Form der kleinsten Theilchen von solchen Mineralien untersucht, welche für getrocknete Niederschläge gehalten werden können, als z. B. Kreide, Thon, Porzellanthon, Meertschaum u. s. w. Die kleinsten Theilchen haben nicht einerlei Form. Einige bestehen aus feinen, rundlichen Körnern, bei andern sind sie oder scheinen sie zu feinen Stangen zusammengewachsen zu sein, welche bündelweise zusammengewachsen liegen; andere bilden ovale oder runde Scheiben, von denen indessen gesagt werden kann, dass sie aus diesen Stangen, die concentrisch um einander gebogen sind, gebildet sind.

Aggregationszustand von Mineralien mit erdigem Bruch.

G. Barruel \*\*) hat unter dem Namen Nussierit ein neues Mineral aus der Grube Nussière bei Beau-jeu, Dep. du Rhone beschrieben. Es kommt theils in Warzen, theils in sehr abgestampften Rhomboëdern vor, besitzt eine graue, gelbe oder grünliche Farbe, schwachen Fettglanz und einen splittrigen Bruch. Spec. Gew. 5,0415. Gibt vor dem Löthrohr kein Wasser aus, und löst sich leicht in Salpetersäure. Es enthält:

Neue Mineralien.  
Nussierit.

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 100.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 217.

Chlorblei . . . . .	7,65
Bleioxyd . . . . .	46,50
Kalkerde . . . . .	12,30
Eisenoxydul . . . . .	2,44
Phosphorsäure . . . . .	19,80
Arseniksäure . . . . .	4,06
Bergart, Quarz . . . . .	7,20
	<hr/> 99,95

Barruel berechnet seine Zusammensetzung zu  $(\text{Pb Cl} + 2\text{Pb}) + 2\text{Fe}^2 \ddot{\text{A}}\text{s} + 7\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}} + 7\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ .

Riolit.

Unter dem Namen *Riolit*, von Brooke Del Rio zu Ehren gegeben, hat letzterer \*) ein Mineral von Mexico beschrieben, welches eine Verbindung von Schwefelzink mit Selenzink ist, und zufällig Selenquecksilber eingemengt enthält.

Herrerit.

Del Rio \*\*) erwähnt dabei noch eines andern Minerals, des *Herrerits*, so genannt nach Herrera, welcher gefunden zu haben glaubte, dass es aus kohlensaurem Zinkoxyd und Telluroxyd bestehe. Es kommt bei Albaradon in Mexico vor, ist nicht krystallisirt, hat aber rhomboedrische Durchgänge, und kommt bisweilen fasrig oder strahlig vor. Es ist durchscheinend, schön grün, glasglänzend, giebt einen gelbgrauen Strich, und hat  $\approx 4,3$  spec. Gew. Es besteht aus kohlensaurem Zinkoxyd und kohlensaurem Nickeloxyd. Das fasrige soll nach Del Rio arseniksaures Nickeloxyd sein.

Von Thom.  
Thomson

Die Mineralogie hat von Thomas Thom-

\*) L. and E. Phil. Mag., VIII, 262.

\*) Ebend. 263. — Journ. für pract. Chemie, VIII, 514.

son<sup>\*)</sup> ein grosses Geschenk erhalten, dessen Werth ausserordentlich sein würde, wenn alles, was aus den Händen dieses fleissigen Chemikers kommt, zuverlässig und mit mehr Gründlichkeit beurtheilt wäre, als auf Dutzendwaare verwandt werden kann. Er hat ein Werk herausgegeben unter dem Titel: *Outlines of Mineralogy, Geology and mineral Analysis* in 2 Tomen, welches ich mir bis jetzt noch nicht verschaffen konnte. Bei diesem Bericht muss ich mich daher des Auszugs in der erwähnten Zeitschrift bedienen. Thomson hat darin Analysen und Beschreibungen einer grossen Menge neuer Mineralien von Amerika, Irland und Schottland mitgetheilt. Manche davon scheinen offenbar Gemenge zu sein; mehrere andere dürften wirkliche Bereicherungen der Wissenschaft sein; ohne sie aber selbst gesehen und danach beurtheilt zu haben, kann keine sichere Sonderung damit vorgenommen werden. Ich werde daher hier die Thomson'schen Angaben in einer tabellarischen Uebersicht mittheilen. Alle Analysen sind nicht von ihm selbst angestellt, sondern mehrere davon unter seiner Aufsicht von jüngern Chemikern, die sich seiner Leitung bedienten, und deren Resultate unter seiner Verantwortlichkeit ausgehen. Thomson hat seine eigene Weise, die chemische Zusammensetzung der Mineralien zu beurtheilen und mineralogische Formeln zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit der Zusammensetzung darf dabei nicht mit in Rechnung kommen, nur das empiri-

beschriebene  
neue Mineralien.

---

<sup>\*)</sup> Journ. für pract. Chemie VIII, 489. — Annales des Mines, IX, 474.

sche Resultat passt einigermaßen zu den Formeln; aber ich wiederhole, schon so oft geäußert habe, dass die welche nicht Bilder der theoretischen Zusammensetzungs-Ansicht sind, die man sich machen ohne allen Werth sind. Um von Thomson's Methode einen Begriff zu geben, will ich mich auf die Formel des Huronits (siehe unten die Analyse) beziehen =  $MS^2 + 3\frac{1}{2}CS^2 + 1\frac{1}{2}fS^2 + 22AS$ . Nach der Art, wie ich glaube, dass die Zusammensetzungsweisen beurtheilt werden können, Thomson's Resultat ziemlich die Formel:

$$\left. \begin{matrix} C \\ M \\ f \end{matrix} \right\} S^2 + 4AS + Aq. \text{ Auf diesen}$$

beziehe ich Thomson's Zahlenresultate und, so gut es sich hat machen lässt, eine wahrscheinliche Zusammensetzung zu finden gesucht. Ich weiss sehr wohl, dass solche Berechnung eine zwecklose Arbeit sein kann, wenn die Mineralien, über welche oft der Fall gewesen ist, mechanische Gemenge von mehreren sind, oder wenn man analysirt, was wohl auch nicht so unendlich ist, nicht mit der Genauigkeit gehen, welche für die Berechnung nöthig ist. Alles zusammen genommen nur als eine Anheimstellung für künftige Untersuchung durch mineralogische Untersuchungen betrachtet werden. So oft nach Thomson gearbeitet wurde, erhaltende Resultate erhalten, dass ich bin, keine von seinen Angaben können





als richtig angenommen werden. Bei verschiedenen der von mir angeführten Formeln trifft es sich, dass das Eisen bei dem analytischen Resultate in einem anderen Oxydationsgrade aufgenommen worden ist, als in der Formel. Wenn aber die rothe Farbe des Minerals Oxyd verräth, hat Thomson bisweilen Oxydul in dem Resultate aufgeführt, und umgekehrt, wenn das Mineral grün oder schwarz gewesen ist, findet man das Eisen als Oxyd aufgeführt, ungeachtet es bekannt ist, dass diese Farben theils Oxydul-, theils Oxyd-oxydul-Verbindungen anzeigen. Bei keiner dieser Analysen hat Thomson dem Umstande einige Aufmerksamkeit gewidmet, dass beide Oxyde des Eisens oft zusammen in den Mineralien vorkommen, obgleich, wenn die Analyse einigermaßen richtig gemacht ist, man leicht die relativen Atomenzahlen der Oxyde berechnen kann.

Hierzu kommen noch einige neue Mineralien aus der Klasse der Salze.

1. *Doppelsulfat von Kalkerde und Baryterde*, aus den Bleigruben von Strontian. Es ist farblos, blättrig-krystallinisch. Spec. Gew. 4,1907. Decrepitirt vor dem Löthrohr ohne zu schmelzen. Enthält:

Baryterde . . . . .	48,945
Strontianerde . . . . .	0,790
Kalkerde . . . . .	6,605
Schwefelsäure . . . . .	35,230
Kieselerde . . . . .	4,140
Thonerde . . . . .	3,460
Eisenoxydul . . . . .	0,450
Feuchtigkeit . . . . .	0,565



Thomson berechnet daraus die Formel  $\text{Ca}\ddot{\text{S}} + 5\text{Ba}\ddot{\text{S}}$ . In einem anderen Mineral derselben Art und diesem gleichend, aber aus dem Steinkohlensandstein zwischen Leeds und Harrogate herrührend, fand Thomson 1 Atom schwefelsaurer Kalkerde und  $4\frac{1}{2}$  Atome schwefelsaurer Baryterde.

2. *Schwefelsaure und kohlensaure Baryterde.* Dieses Doppelsalz kommt natürlich in der Grube Brownley-Hill in Cumberland vor. Es ist schneeweiss, krystallisirt in grossen 6seitigen Prismen mit stumpfer 6seitiger Zuspitzung, aber ohne recht deutliche Durchgänge. Spec. Gew. 4,141. Es besteht aus  $\text{Ba}\ddot{\text{S}} + 2\text{Ba}\ddot{\text{C}}$ , mit einer geringen Spur kohlensaurer Kalkerde.

3. Eine Varietät von Barytocalcit ( $=\text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}}$ ) Jahresb. 1837 S. 178, ist auch von Thomson gefunden worden. Sie ist von Alstonmoor, in schneeweissen, doppeltsechseckigen Prismen von 3,718 spec. Gew. krystallisirt und besteht aus  $\text{Ca}\ddot{\text{C}} + 2\text{Ba}\ddot{\text{C}}$ .

4. *Williamsit*  $= \text{Zn}^{\text{s}}\ddot{\text{Si}}$  ohne Wasser, von einem nicht angeführten Ort der Schweiz. Er bildet formlose Massen, die mit kleinen Krystallen besetzt sind, die rechtwinklige 4seitige Prismen zu sein scheinen. Seine Farbe ist gelb bis ins Braune; sie rührt von einer Einmischung von  $1\frac{1}{2}$  Procent Eisenoxyds her.

Löwe \*) hat die bei Przibram in Böhmen vorkommende schöne, braune, strahlige

Früher bekannte Mineralien.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 161.

Blende untersucht und gefunden, dass sie 2 Procent Schwefelcadmium (Cd), 3½ Procent Schwefel-eisen in minimum (Fe) und 94½ Procent Schwefelzink enthält.

Schwefel-  
metalle.  
Strahlige  
Blende.

Kudernatsch \*) hat die Zusammensetzung des Zinnkieses von Cornwall untersucht und ihn bestehend gefunden aus:

Zinnkies von  
Cornwall.

Schwefel . . . . .	29,64
Zinn . . . . .	25,55
Kupfer . . . . .	29,39
Eisen . . . . .	12,44
Zink . . . . .	1,77
Fremde Bergart . . . . .	1,02
	<hr/> 99,81

Aus dieser Analyse folgt, dass der Zinnkies ein Zinnschwefelsalz ist, welches das Zinn in demselben Schwefelungsgrade, wie in dem Musivgold, enthält, und dessen Formel Kudernatsch

ausdrückt mit  $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^2 \\ \text{Zn}^2 \end{matrix} \right\} \text{Sn} + \text{Cu}^2 \text{Sn}$ . Hierbei ver-

dient jedoch bemerkt zu werden, dass es möglich wäre, dass das Eisen und Zinn darin vorkomme in Gestalt von Fe und Sn. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Verhältniss wirklich ein solches ist; weil, wenn das Mineral 20 Procent F enthielte, man erwarten müsste, dass concentrirte Chlorwasserstoffsäure daraus Schwefelwasserstoff sehr rasch entwickele. Aber auch das fein pulverisirte Mineral liefert beim Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur ge-

\*) Poggend. Ana. XXXIX, 146.

ringe Spuren von Schwefelwasserstoff. Die Zusammensetzung kann dann gleichwohl  $\text{CuSn} + \text{FeSn}$  sein, vielleicht mit  $\text{ZnSn}$  mechanisch gemengt.

#### Plagionit.

Derselbe \*) hat den Plagionit einer neuen Analyse unterworfen. Im Jahresb. 1835 S. 173 führte ich die Analyse an, welche von H. Rose angestellt worden ist und zu einer Zusammensetzungsformel führte, die nach meiner Ansicht wenig wahrscheinlich ist, nämlich  $\text{Pb}^4 \text{Sb}^3$ . Wenn man auch diese Zusammensetzung drehen mag, so erhält man darin nicht, was bereits bekannte Verbindungs-Verhältnissen entspricht. Gibt man die Formel  $\text{Pb} + 3 \text{Pb Sb}$ , so ist der basische Zustand ungewöhnlich. Die Formel  $\text{Pb Sb} + \text{Pb Sb}^2$ , welche eine Verbindung von einem Atom neutralen (Zinkenit) mit einem Atom basischen (Jamesonit) Salz anzeigt, hat auch kein recht erwiesenes entsprechendes Beispiel. Inzwischen hat Kudernatsch die Analyse von Rose wiederholt und ganz gleiche Resultate erhalten, nämlich:

	Kudernatsch.	H. Rose.
Blei . . . . .	40,98	40,52
Antimon . . . . .	37,53	37,94
Schwefel . . . . .	21,49	21,53

#### Jamesonit von Estremadura.

Graf Schaffgotsch \*\*) hat einen Jamesonit von Valencia d'Alcantara in Estremadura analysirt. Er ist grau, metallisch glänzend, mit kry-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 588.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 403.

krystallinischen Durchgängen, und von 5,616 spec. Gew. Er enthält:

Blei . . . . .	39,971
Antimon . . . . .	32,616
Schwefel . . . . .	21,785
Eisen . . . . .	3,627
Wismuth . . . . .	1,055
Zink . . . . .	0,421
	<u>99,475</u>

Schaffgotsch betrachtet dieses Mineral als ein Gemisch von Jamesonit ( $= \text{Pb}^{\text{S}} \text{Sb}^{\text{2}}$ ), mit Schwefelwismuth, Schwefelzink und Magnetkies.

Dufresnoy \*) hat den Bournonit von Condras bei Alais und von Mexico untersucht und dasselbe Resultat, wie Rose mit dem Bournonit vom Harz und Cornwall, erhalten, nämlich  $\text{Cu}^{\text{S}} \text{Sb} + 2\text{Pb} \text{Sb}$ . Die Abhandlung ist mit Zeichnungen über die Krystallform des Bournonits begleitet.

Bournonit

Kudernatsch \*\*) hat die unter dem Namen Tennantit bekannte Art Fahlerz untersucht, und sie bestehend gefunden aus:

Tennantit

Kupfer . . . . .	48,94
Eisen . . . . .	3,57
Silber . . . . .	Spur.
Arsenik . . . . .	19,10
Schwefel . . . . .	27,76
Bergart . . . . .	0,08
	<u>99,45</u>

Kudernatsch berechnet danach die Zusammensetzung zu

$\left. \begin{matrix} \text{F}^{\text{4}} \\ \text{Cu}^{\text{4}} \end{matrix} \right\} \text{As} + 2\text{Cu}^{\text{4}} \text{As}$ . Wobei zu be-

\*) Ann. des Mines, X, 371.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 397.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

merken ist, dass das erste Glied das Kupfer Bisulfuret enthält. Diese Analyse kann ind vielleicht auch zu folgender Formel führen:  $\text{Fe} + \text{Cu}^4 \text{As}$ ; die Entscheidung, welche Formel die richtige sei, dürfte nicht so leicht sein. V der Tennantit mit concentrirter Chlorwasser säure nicht Schwefelwasserstoff entwickelt, zu untersuchen ich nicht Gelegenheit hatte ist es wohl möglich, dass er eine Verbindung 1 Atom Kupferkies mit 1 Atom basischen Kupfer Hyposulfarsenit ist, zumal man den Tennantit mit Krystallen von Kupferkies überwachsen findet. v. Kobell \*) hat angegeben, dass das Tellurwismuth bei San Jozé in Brasilien in körnigen Kalkstein eingewachsen vorkommt. Es kommt in allen Eigenschaften mit dem Tellurwismuth von Chemnitz überein.

Tellurwismuth.

Bildung der Sumpferze.

Kindler \*\*) hat Beobachtungen angeführt, die wenigstens einigermaßen zur Erklärung der Thatsache zu führen scheinen, von welcher die Sumpferzgräber für überzeugt halten, nämlich die Sumpf- und Rasenerze mit der Zeit wieder wachsen und sich vermehren. Kindler fand, dass vermoderte Baumwurzeln, die in eisenhaltigem Sand liegen, allmählig das Eisen aus dem Sand wegnehmen, so dass dieser in einer Entfernung von einigen Zollen, um eine Zoll dicke Wurzel farblos wird. Er vermuthet, dass dabei eine organische Säure gebildet werde, die das Eisen reducirt und in Gestalt von Oxydulsalzen auflöst, welches von Regenwasser weggeführt,

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 341.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 203.

der Luft zu einer unlöslichen basischen Verbindung oxydirt und dann auf dem Boden von Sümpfen und Morästen angesammelt werde, in welche das Wasser einfließt. Da meine Untersuchungen gezeigt haben, dass wenigstens die Sumpferze, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, basisches quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd enthalten, da diese Säuren bei der Verwesung von Pflanzen gebildet werden und ihre Eisenoxydulsalze löslich sind, so ist es sehr möglich, dass diese Beobachtung eins von den Mitteln nachweist, dessen sich die Natur bedient, um in Seen und Sümpfen Eisenoxyd anzuhäufen, deren Eisenoxyd von eisenoxydhaltigen Erd- und Bergarten höher liegender Gegenden auf diese Weise zusammengeführt ist.

Kaolin.

Zu den Arbeiten über die Porcellanthone, welche ich in den vorhergehenden Jahresberichten 1836 S. 218 und 1837 S. 172 anführte, habe ich jetzt eine Untersuchung von Berthier \*) hinzuzufügen, die in Allem Forchhammer's Ideen unterstützt, dem wir die erste, wirklich wissenschaftliche Ansicht über die chemische Constitution dieser Mineralien zu danken haben. Berthier hat im Allgemeinen gefunden, dass die Porcellanthone, welche er zur Untersuchung erhielt, sich nach Forchhammer's Methode in ein Thonerdesilicat und in einen Rückstand zerlegen lassen, welcher nicht immer Sand ist, wie Forchhammer gefunden hatte, sondern in den meisten Fällen nicht zersetzter Rückstand von dem Mineral ist, welchem der Kaolin seinen Ur-

\*) Ann. de. Ch. et de Phys. LXII, 225.

sprung verdankt; so fand er bei der Analyse des in der Porcellanfabrik zu Sevres gebräuchlichen Kaolins von Limoges, dass dessen löslicher Theil  $AS + Aq$  ist, und dass der ungelöste Theil derselben vollkommen die Zusammensetzung des Feldspaths hat. Der Halloisit von Nontron enthält  $AS^2 + 2Aq$ . Ein Porcellanthon von Siegen hatte die von Forchhammer gefundene allgemeine Zusammensetzung  $A^2S^2$ , aber 2 Atome hiervon mit 3 Atomen Wassers verbunden. Ein anderer Thon aus dem Siegenschen, welcher Wacke genannt wird, bestand aus  $3AS + 2Aq$ , gemischt mit einer kleinen Menge  $MS^2$ , auch löslich in Säuren. Das Ungelöste war ein talkerdehaltiger Feldspath, welcher die Einnengung von  $MS^2$  erklärt. Der Kaolin von Ellenbogen enthält  $AS + Aq$ . Ein weisser Porcellanthon von Dep. Arriege, welcher in der Porcellanfabrik bei St. Gerdens angewandt wird, enthielt  $A^4S^5 + 2Aq$ , gemischt mit Blättchen von einem Mineral, welches sich als Natron-Spodumen zu erkennen gab. Bei Housscha, unweit Bayonne, kommt ein Thon vor, welcher aus  $A^2S^2 + 3Aq$  besteht. — Von den Resultaten, welche bisher aus den Analysen dieser Thone erhalten worden sind, dürfte nun mit aller Sicherheit abzunehmen sein, dass sie aus Doppelsilicaten von Alkali und Thonerde hervorgebracht worden sind, deren unangreifbarer Zustand durch eine unbekannte Ursache aufhört, so dass Wasser das alkalische Silicat oft im Zustande einer grossen Uebersättigung mit Kieselerde wegführt, und nach ungleichen Umständen Gemische von wasserhaltigen Silicaten der Thonerde in verschiedenem Sättigungszustande zurücklässt,

entweder allein, oder, wenn das zersetzte Doppelsilicat auch Kalkerde oder Talkerde enthält; vermischt mit den Silicaten dieser Erden, welche sich weniger leicht auflösen und fortführen lassen. Die scheinbaren Zusammensetzungen von z. B.  $A^2S^2 + 3Ag.$ ,  $2A^2S^2 + 3Ag.$ ,  $A^4S^2 + 2Ag.$  beruhen dann darauf, dass das Gemenge z. B.  $AS + AS^2$ ,  $2AS + AS^2$ , und  $3AS + AS^2$  enthält, und dass das Wasser entweder ungleich dazwischen vertheilt ist, oder bei einem von beiden fehlt.

Köhler \*) hat eine ausführliche und verdienstliche Arbeit über die Harmotome vorgenommen, die, wie bereits bekannt gewesen ist, theils mit, theils ohne Baryterde vorkommen. Er hat ihre Krystallform und übrigen mineralogischen Charaktere genügend beschrieben. Die Analyse der Kalkharmotome gab:

Harmotom.

	Marburg	Cassel	Berechnet
Kieselerde . . . . .	50,445	48,222	49,7
Thonerde . . . . .	21,783	23,333	22,2
Kalkerde . . . . .	6,500	7,222	6,7
Kali . . . . .	3,949	3,889	4,0
Wasser . . . . .	16,815	17,555	17,4
	<u>99,492</u>	<u>100,221</u>	<u>100,0</u>

Dieses gibt die Formel  $\frac{C}{K} \{ S^2 + 4AS^2 + 6Ag, \}$  wonach das berechnete Resultat gemacht worden ist. Der Phillipsit von Aci reale am Vesuv, und der Harmotom von Capo die Bove sind Kalkharmotome.

Die Zusammensetzung der Barytharmotome ist verwickelter. Sie gaben folgende Resultate:

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 562.



	Andreasberg	Oberstein	Strontion	Berechnung
Kieselerde .	46,626	46,654	46,100	47,3
Thonerde . .	16,823	16,544	16,412	16,8
Baryterde . .	20,324	20,090	20,807	19,8
Kalkerde . .	0,256	1,800	0,627	} . . 1,0
Kali . . . .	1,025	1,124	0,900	
Wasser . . .	15,030	15,000	15,111	15,1

Der Berechnung ist die Formel  $2 \frac{B}{K} \left\{ S^2 + 7 AS^2 + 18 Aq. \right\}$  zum Grunde gelegt worden. Köhler hat es jedoch für wahrscheinlich gehalten, dass sie sich in eine andere auflöse, welche ausweist, dass das Mineral zusammengesetzt sein müsse aus einem mit dem Kalkharmotom analog zusammengesetzten Mineral und einem andern mit dem Stilbit gleich zusammengesetzten, worin die Baryterde jedoch die Stelle der Kalkerde vertrete.

$$= (BS^2 + 3AS^2 + 6Aq.) + 3 \left( \frac{B}{K} \left\{ S^2 + 4AS^2 + 6Aq. \right\} \right).$$

Diese Harmotomarten haben also eine wesentliche Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung. Unglücklicherweise sind die Krystalle der Kalkharmotome nicht so regelmässig, dass ein sicherer Winkelunterschied zwischen beiden Arten zu bestimmen wäre.

Chabasit,

Tam nau \*) hat eine ausführliche Monographie des Chabasits geliefert, dabei alle bekannten Formvarietäten abgebildet und alle bekannten Fundorte angeführt. Diese Monographie ist so abgefasst, dass eine aus solchen Monographien zusammengesetzte Mineralogie das vollständigste mi-

\*) Jahrbuch für Mineralogie, v. Leonhard und Brown, 1826, 633.

neralogische Handbuch sein würde, was man sich wünschen könnte, und gleichzeitig etwas enthielte, was sich ordentlich lesen liesse, was bei der jetzt üblichen Methode in diesen Handbüchern nicht der Fall ist.

Brewster hat vor einigen Jahren an einem Chabasit von Giant's Causeway das Polarisations-Phänomen nachgewiesen, welches an verschiedenen Theilen desselben Krystalls variirte und welches anderen Chabasiten mangelte; woraus dann Brewster schloss, dass dieser Chabasit eine eigenthümliche Species sein müsse. Johnston \*) hat eine Erklärung dieses Verhaltens versucht. Die Krystallform des Chabasit ist dieselbe, wie die primitive des Quarzes. Es gibt Chabasite, in welchen die Menge der Kieselerde grösser ist, als in anderen. Diese Kieselerde kann als isomorphe Integrirung des Krystalls abgesetzt sein und durch ihre Eigenschaft die Polarisationssebene nach entgegengesetzter Richtung zu kehren, können die Verschiedenheiten unter den Chabasiten verursacht sein, welche Brewster wahrgenommen hat.

Kudernatsch \*\*) hat von verschiedenen Orten schwarze Pyroxène (Augite), welche Thonerde enthalten, untersucht, um auszumitteln, welche Rolle darin die Thonerde spielt. Diese Analysen haben folgende Resultate geliefert:

Pyroxen-  
Amphibol.

	Gillensfel- der Maar	Rhönge- birge	Ätna	Vesuv	Zigolon- berg im Fassathal
Kieselerde . .	49,79	50,73	50,53	50,90	50,09
Thonerde . .	6,67	6,47	4,85	5,37	4,39

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 166.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 577.

Kalkerde . . .	22,54	18,66	22,29	22,96	20,49
Talkerde . . .	12,12	15,72	13,01	14,43	13,93
Eisenoxydul .	8,02	7,55	7,96	6,25	11,16
	<u>99,14</u>	<u>100,27</u>	<u>98,66</u>	<u>99,91</u>	<u>100,10</u>

Fluor konnte darin nicht entdeckt werden.

Versucht man diese Resultate zu berechnen, so findet man, dass die Thonerde darin nicht basisch sein kann, weil der Sauerstoff der Kieselerde sonst ganz unzureichend wäre, Bisilicate zu bilden. Auf der andern Seite ist sie aber auch als elektronegativer Bestandtheil überflüssig, weil dann viel von der Kieselerde übrig bleibt, wenn die Thonerde mit einigen von den Basen Trialkuminate bilden sollte, wie man aus dem Grunde zu vermuthen wohl versucht sein könnte, dass die thonhaltigen Pyroxene und Amphibole stets schwarz sind, und das Eisenoxydulaluminat stets rein schwarz ist.

Einige Analysen von schwarzen Amphibolen, wie Uralit, Hornblende von der Kienrundgrube bei Kongsberg und von La Prese in Veltlin geben eben so wenig theoretisch befriedigende Resultate, nämlich:

	Uralit	Kongsberg	La Prese
Kieselerde . . . .	53,05	49,07	45,31
Thonerde . . . .	4,56	9,24	11,88
Kalkerde . . . .	12,47	10,33	10,49
Talkerde . . . .	12,90	20,29	14,28
Eisenoxydul . . .	16,37	9,77	15,93
	<u>99,35</u>	<u>98,70</u>	<u>98,55</u>

Die Talkerde war bei allen ein wenig manganhaltig. Bei diesen stimmte es jedoch besser, als bei den vorhergehenden, dass ein  $fA^3$  mit

$\frac{C}{M} \left\{ S^3 + \frac{M}{f} \right\} S^3$  vermischt gewesen ist. Das Ganze

kann sich ungefähr so verhalten, als wenn der Salmiak durch Beimischung von ein Paar Procent Eisenchlorid in blutrothen Würfeln krystallisirt.

Thomson \*) hat den *Dysluit* von Sterling, N. Jersey, analysirt. Er beschreibt ihn als octaëdrische Krystalle von gelbbrauner, mehr oder weniger dunkler Farbe. Nach seiner Analyse ist dieses Mineral offenbar nichts anderes, als eine Varietät des Zink-Spinells, welcher eine grosse Portion des Zinkoxyds durch Eisenoxydul ersetzt enthält. Die Analyse gab:

Thonerde . . . . .	30,49
Zinkoxyd . . . . .	16,80
Eisenoxydul . . . . .	41,93
Manganoxydul . . . . .	7,60
Kieselerde . . . . .	2,97
	<hr/>
	99,79.

Dysluit.

Thomson \*\*) hat ferner den *Thulit* von Suland in Tellemarken in Norwegen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde . . . . .	46,10
Ceroxydul . . . . .	23,95
Kalkerde . . . . .	12,50
Eisenoxyd . . . . .	5,45
Kali . . . . .	8,00
Wasser . . . . .	1,55
	<hr/>
	99,55.

Thulit.

In dem Journal-Auszuge, welchen ich hier mittheile, sind die äusseren Eigenschaften des Thulits nicht angegeben worden. Es ist möglich, dass Thomson ein anderes Mineral gehabt habe, als was wir in Schweden und Norwegen Thulit nennen. Dieses Mineral ist schön rosenroth mit krystallinischen Durchgängen. Es enthält

\*) Ann. des Mines, IX, 526.

\*\*) Journ. für pract. Chemie VIII, 508.

Kieselerde, Kalkerde, Alkali, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, aber keine Spur von Cerium. — Eine genaue Analyse davon ist noch nicht angestellt. Hiermit könnte Thomson's Analyse gewiss übereinstimmen, wenn man annähme, dass er manganhaltige Thonerde für Ceroxydul gehalten habe, welches an der Luft gelb wird, eine Supposition, die jedoch nicht wahrscheinlich ist.

**Sillimanit.**

Der *Sillimanit* von Petty Pog bei Saybrook im Connecticut, N. Amerika, ist für eine Art Disthène gehalten worden. Er ist unter Thomson's Leitung von Meier \*) analysirt worden, welcher darin fand:

Kieselerde . . . . .	38,67
Thonerde . . . . .	35,11
Zirkonerde . . . . .	18,51
Eisenoxyd . . . . .	7,22
	<hr/> 99,51.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich der Formel  $\frac{Z^2}{F^2} \{ S + 4AS = (F^2 S + 2AS) + 2(Z^2 S + 3AS) \}$ .

**Gadolinit.**

Der *Gadolinit* ist ebenfalls ein Gegenstand der Untersuchungen von Thomson \*\*) gewesen. Folgende Analyse ist von ihm in Gesellschaft mit Steele ausgeführt worden:

Kieselerde . . . . .	24,330
Yttererde . . . . .	45,330
Ceroxydul . . . . .	4,333
Baryterde . . . . .	11,600
Eisenoxydul . . . . .	13,590
Manganoxyd . . . . .	Spur
Wasser . . . . .	6,906
	<hr/> 100,179.

\*) Journ. für pract. Chemie VIII, 508.

\*\*) Ebend. 507.

Thomson gibt dafür die Formel  $= \text{CeS} + 4\text{BaS} + 8\text{FS}$ , mechanisch mit Eisenoxyd gemischt.

Bei der Mittheilung seiner Analyse bemerkt Thomson, dass ich die schon von Ekeberg im Gadolinit aufgefundenen Baryterde übersehen habe. Hierauf kann ich zu meiner Rechtfertigung nichts anderes erwiedern, als dass ich den Gadolinit von Ytterby, worin sie Ekeberg gefunden hat, nicht analysirt habe; dass ich aber in dem Gadolinit von Kärarfvet 1,7 bis 2 Procent, und in den Gadoliniten von Finbo und Broddbo, welche ich analysirte, nur wenig bemerkenswerthe Spuren davon gefunden habe. (Afh. i Fysik etc. IV, p. 396).

Thomson führt ferner an, dass sein Gadolinit, welcher mehrere Unzen gewogen habe, von einem deutschen Mineralogen herstamme, welcher ihn in einem schwedischen Mineralien-Cabinet gefunden habe. Hieraus kann also geschlossen werden, dass er von Ytterby gewesen ist, der einzigen Stelle, wo er in so grossen Massen vorkommt. Dieser Gadolinit enthält noch einen Bestandtheil, welcher gegründete Verwunderung erregt, nämlich metallische Platinkörner, die sich bei der Pulversirung des Minerals in einer Menge von  $1\frac{1}{2}$  Procent vom Gewicht des Gadolinites darin zerstreut fanden. Dieses ist etwas, was Keiner gefunden hat, und kurios genug wäre es, wenn diese Körner zufällig beim Pulverisiren hineingekommen wären.

Eine andere Analyse des Gadolinites ist von Connel \*) mitgetheilt worden. Der Fundort ist

---

\*) E. New. Phil. Journ. XX, 300.

nicht näher bestimmt, als dass er aus der Gegend von Fahlun gewesen sei. Er fand darin:

Kieselerde . . . . .	27,10
Yttererde . . . . .	36,54
Ceroxydul . . . . .	14,31
Eisenoxydul . . . . .	14,41
Béryllerde . . . . .	5,90
Kalkerde . . . . .	0,45
	<hr/> 98,71.

Diese Analyse weicht von meiner um 10 Procent Yttererde ab. Es kann gewiss angenommen werden, dass das Verhältniss der Bestandtheile in einem nicht krystallisirten Mineral variiren kann; aber es darf auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass man bei der Bestimmung der Beryllerde in Rücksicht auf ihre Menge, durch die Löslichkeit der Yttererde und des Ceroxyduls in kohlensaurem Kali; womit das kaustische gemischt sein kann, leicht irre geführt wird. Connel erklärt zugleich, dass er in den Gadoliniten, die mit der Etiquette von Finbo und Broddbo bezeichnet gewesen seien, Beryllerde gefunden habe; deren Menge aber hat er nicht bestimmt.

Der Gadolinit von Ytterby ist ausserdem von Berlin \*) mit grosser Genauigkeit untersucht worden. Er fand, dass der sogenannte glasige Gadolinit, von dem zwei dem Ansehen nach gleiche Stufen analysirt wurden, bestand aus:

	I.	II.
Kieselerde . . . . .	25,62	25,26
Yttererde . . . . .	50,00	45,53
Eisenoxydul . . . . .	14,44	20,28
Ceroxydul . . . . .	7,90	6,08
Kalkerde . . . . .	1,30	0,50

\*) Dissertatio chemica analysin Gadolinitarum Ytterbyensium exhibens. Anct. N. J. Berlin. Ups. 1834.

Talkerde . . . . .	0,54	0,11
Thonerde . . . . .	0,48	0,28
Kali . . . . .	0,19	0,21
Natron . . . . .	0,18	0,20
	<u>100,65</u>	<u>98,45.</u>

I entspricht der Formel  $ce S^2 + 3f^2 S + 9Y S$   
und II der Formel  $ce^2 S + 5f^2 S + 10Y S$ . Ber-  
lin hält es für wahrscheinlich, dass das Ganze  
ein Gemenge von

$\left. \begin{matrix} Y \\ ce \\ f \end{matrix} \right\} S \text{ mit } fF^2 \text{ oder Eisenoxydöxydul sein}$

kann, wovon die schwarze Farbe herrührt, und  
zwar mit so mehr Grund, als die Lösung des  
Gadolinit in Chlorwasserstoffsäure stets gelb und  
nicht grün ist; sie enthält also Eisenchlorid auf-  
gelöst, wovon sie ihre Farbe hat. Da Berlin  
Thonerde und nicht Beryllerde gefunden hat, so  
ist es klar, dass der von ihm untersuchte Gado-  
linit keine Beryllerde enthält, weil sie mit der  
Thonerde vermischt erhalten worden wäre.

Diejenige Varietät von Gadolinit, welche vor  
dem Löthrohr aufschwillt und theils schmilzt, theils  
an den Kanten sich verschlackt, gab folgende  
analytische Resultate:

Orthit von  
Ytterby.

	I.	II.
Kieselerde . . . . .	36,24	33,60
Yttererde . . . . .	29,81	20,83
Eisenoxydul . . . . .	9,06	13,48
Ceroxydul . . . . .	4,98	4,56
Kalkerde . . . . .	5,48	9,59
Talkerde . . . . .	0,61	1,60
Thonerde . . . . .	8,18	12,58
Kali } . . . . .	0,61	0,62
Natron }		
Wasser und flüch- tige Substanzen. .	4,59	3,34
	<u>99,96</u>	<u>100,00.</u>



Dieser ist also nichts anders, als ein mit Gadolinit gemengter Orthit.

Kalksinter  
von Ems.

L. Gmelin \*) hat den Kalksinter von Ems analysirt und darin ganz dieselben Bestandtheile wie in dem Carlsbader Sprudelstein gefunden, nämlich kohlensaure Kalkerde mit kleinen Quantitäten kohlensaurer Strontianerde, phosphorsaurer Thonerde und Fluorcalcium, mit wenig Eisenoxyd und Manganoxyd.

Malachit-  
stück von un-  
gewöhnli-  
cher Grösse.

In den Gruben Nischne Tagilsk, in Nadeschdoni, wurde im Juni 1835 ein Stück Malachit \*\* gefunden, welches 16 Fuss lang,  $7\frac{1}{2}$  Fuss breit und  $8\frac{3}{4}$  Fuss dick war, und etwa 13,000 Pfund wiegen muss. Es ist zusammenhängend und, so weit es ausgemittelt werden konnte, ohne Sprünge.

Rhodizit.

G. Rose \*\*\*) hat einige fernere Untersuchungen über den *Rhodizit* (Jahresb. 1836 S. 213) mitgetheilt. Er findet sich auf rothen Türmalinen und auf Quarz von Schaitansk und Sarapulsk in Sibirien. Die Krystalle sind Dodecaëder. Sie sind so hart, dass sie Topas ritzen. Spec. Gew. 3,415. Durch Erhitzen werden sie elektrisch und haben, wie der Boracit, 2 Axen und 4 Pole. Das Verhalten vor dem Löthrohr scheint anzudeuten, dass sie dieselbe Art von Verbindung sind, wie der Boracit, dass sie aber Kalkerde enthalten, während der Boracit Talkerde enthält.

Tantalit von  
ungewöhnli-  
cher Grösse.

Man hat vor nicht langer Zeit einen neuen Fundort für den Tantalit in einem Granitgange nicht weit von Middletown in N. Amerika aufgefunden. Es kam da eine Tantalitmasse vor, wel-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 199.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 239.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXIX, 321.

che etwa 14 Pfund gewogen haben mag, und wovon ein Stück, welches mehrere Krystallflächen behalten hatte, von Johnston \*) beschrieben worden ist. Dieses Stück wog  $6\frac{1}{2}$  Pfund. Das grösste zu Broddbo, bei Falhun, gefundene Tantalitstück wog nur 11 Loth und befindet sich in der Sammlung der Bergschule. Das spec. Gew. des amerikanischen Tantalitstücks ist 5,4. Es muss also eine von den bis jetzt untersuchten sehr verschiedene Zusammensetzung haben, indem das spec. Gew. des letztern 6,5 bis 7,7 ist.

Richardson \*\*) hat einen Wolfram gefunden, dessen Zusammensetzung nach seiner Analyse durch  $2\text{Fe}\ddot{\text{W}} + 3\text{Mn}\ddot{\text{W}}$  ausgedrückt werden kann. Im Jahresb. 1827 S. 214 wurde noch eine andere Art Wolfram französischer Herkunft angeführt, welche aus  $\text{Fe}\ddot{\text{W}}^2 + \text{Mn}\ddot{\text{W}}^2$  bestand; hiernach scheinen also mehrere Arten von Verbindungen der Wolframsäure mit Eisen und Mangan im Mineralreiche vorzukommen.

Wolfram.

Bouis \*\*) hat ein aus einem Schiefer bei Baden, zu Arles in Frankreich, ausgewittertes natürliches Salz untersucht und bestehend gefunden aus:

Schwefelsaures Doppelsalz.

Schwefelsäure . . . . .	29,12.
Thonerde . . . . .	11,90
Eisenoxydul . . . . .	9,22
Talkerde . . . . .	4,80
Wasser . . . . .	35,36
Unlöslicher Rückstand . .	9,50

Bouis gibt dafür die Formel  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}$

\*) Sillmans Journ. XXX, 387.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. VII, 210.

\*) Journ. de Ch. med. 2de Serie II, 628.

Lava vom  
Aetna.

$+ 3\text{ÄlS} + 15\text{H}$ , womit die Analyse ziemlich übereinstimmt.

Löwe \*) hat den Basalt aus der Lava vom Aetna analysirt, und ist dabei zu dem sehr wahrscheinlichen Resultat gekommen, dass er hauptsächlich von 3 gemischten Mineralien ausgemacht werde, nämlich aus:

Thonerdehaltigem Pyroxen (Augit) . . .	55,48
Zeolithartigem Mineral . . . . .	39,81
Eisenoxydoxydul . . . . .	4,61

Der Augit bleibt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst. Das zeolithartige Mineral und das Eisenoxydoxydul werden von derselben Säure aufgelöst. Den Zeolith fand er zusammengesetzt aus:

Kieselerde . . . . .	39,13
Thonerde . . . . .	29,09
Kalkerde . . . . .	10,52
Natron . . . . .	13,92
Kali . . . . .	1,43
Wasser . . . . .	7,93,

was der Formel  $\frac{C}{N} \left\{ \begin{matrix} S + 2AS + 3Aq \end{matrix} \right.$  entspricht.

Diese Formel entspricht der Zusammensetzung des Thomsonits, aber mit 1 Atom Thonerde statt 2 und 2 Atomen Wasser weniger, indem Thomsonit  $= (CS + 3AS) + 2(NS + 3AS) + 5Aq$  ist.

Die Lava selbst hatte gewiss eine ähnliche Zusammensetzung; sie gab aber keine Resultate, die sich so leicht entwickeln liessen, indem sie zugleich Feldspath, Peridot und Labrador zu enthalten schien.

Paraffin.

Gregory's Entdeckung des Paraffins in dem Petroleum von Rangoon (Jahresb. 1837 S. 30) ist von v. Kobell bestätigt worden, welcher auch in dem Petroleum von Tegernsee gefunden hat. Ich werde darauf in der Pflanzenchemie wieder zurückkommen.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII. 151.

## *Pflanzenchemie.*

Im vorigen Jahresberichte, S. 348, führte ich eine interessante Untersuchung von Laurent über verschiedene Producte der Zerstörung des Naphthalins durch Chlor, und eine sehr unwahrscheinliche Ansicht von der chemischen Constitution dieser Verbindungen an. Die in demselben Geiste fortgesetzten Untersuchungen haben zu einer Art von Gesetzgebung für die organischen Zusammensetzungen geführt, welche, wie alle unreifen Gesetzgebungen in vielen, nämlich in nicht weniger als 15 besonderen Vorschriften von Verhältnissen von Laurent \*) aufgestellt worden ist. Diese Theorie für die organische Zusammensetzung enthält in der Kürze Folgendes: Wenn in einer Verbindung von mehreren Atomen Kohlenstoff mit mehreren Atomen Wasserstoff ein Theil der Atome des Wasserstoffs durch Sauerstoff oder Salzbilder ausgetrieben wird, so wird er durch eine gleiche Anzahl von Atomen des elektronegativeren Körpers ersetzt, das Radical aber ist dabei dasselbe geblieben, weil es durch diesen Austausch die Anzahl von einfachen Atomen, die Form und Neutralität behält; legen sich aber Atome von Sauerstoff, Wasserstoff oder

Gesetze für  
die organi-  
sche Zusam-  
mensetzung.

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 125.

Chlor ausserhalb des Radicals, so wird es Base oder Säure. Wird dagegen ein Atom Kohlenstoff weggenommen, so hat das Radical zu existiren aufgehört, und es zerfällt in andere. — Für eine Theorie von dieser Beschaffenheit halte ich eine weitere Berichterstattung für überflüssig.

Organische  
Analysen;  
Bestimmung  
des Stick-  
stoffs.

Mulder \*) hat die Beachtung einiger Umstände, zur genaueren Bestimmung des Stickstoffgehalts bei organischen Analysen vorgeschlagen; das Hauptsächliche davon ist, vor dem Anfang der Analyse den Apparat mit Stickgas zu füllen, weil sonst das eingelegte metallische Kupfer beim Erhitzen stets Sauerstoff absorbirt, so dass also der Gasrückstand, welcher in dem abgekühlten Apparat gemessen werden soll, dadurch um so viel kleiner wird. Hierdurch wird es unnöthig, das hintere Ende des Rohres offen zu haben, um mittelst Kalilauge das Gas, welches in dem Verbrennungsrohr zurückbleibt, auszutreiben, da angenommen werden kann, dass das Kupferoxyd nach Beendigung des Versuchs beinahe gleichviel Stickgas aufnimmt, wie vorher. Mulder leitet das Gas durch ein mit Stücken von Kalihydrat gefülltes Rohr, welches Kalihydrat mit einer concentrirten Lösung befeuchtet ist. Das Rohr ist so gebogen, dass es bis zur Hälfte seines Querdurchmessers mit der Flüssigkeit gefüllt werden kann, und lässt also oberhalb derselben einen durch aufstehende Stücken von Kali mehrfach getheilten Raum für den Durchgang des Gases. Dessen ungeachtet folgt mit dem Stickgas stets eine Spur Kohlensäuregas in die Glocke

---

\*) Natur- und Scheikundig Archiv. 1836, 79.

Dieses wird mit einem Stücke Kali weggenommen, welches an einem Eisendrath befestigt ist, so dass es vor dem Messen des Gases wieder herausgezogen werden kann. Nach dieser Methode hat er mehrere Pflanzenbasen analysirt, und seine Resultate mit denen von Liebig verglichen, wornach es aussieht, als kämen seine Resultate dem berechneten Stickstoffgehalte näher.

Daubenay \*) hat über den Einfluss des Lichts auf die Vegetation eine Menge Versuche mit besonderer Rücksicht auf die verschiedene Wirkung angestellt, welche durch Strahlen von verschiedenen Stellen des Spectrum prismaticum hervorgebracht werden. — Das allgemeine Resultat seiner Versuche scheint zu sein, dass alle Lebensfunctionen bei Pflanzen, welche von dem Lichte abhängen, vorzugsweise durch die am meisten leuchtenden Strahlen hervorgerufen werden. Er versuchte, die Pflanzen dem Einfluss des starken Lichts auszusetzen, welches von weissglühender Kalkerde erhalten wird; konnte aber keine Wirkung davon entdecken. Die Eigenschaft der Blätter, unter dem Einflusse des Lichts die Kohlensäure in Sauerstoff zu verwandeln, fand er fortfahrend, bis der Sauerstoffgehalt der Luft 18 Procent über den gewöhnlichen Gehalt zugenommen hatte. Sie findet statt von Anfang der Entwicklung des Laubes bis zu dessen Verwelkung; sowohl bei monocotyledonischen wie dicotyledonischen und bei phanerogamischen wie cryptogamischen Pflanzen; sowohl bei hartem nicht abfallenden, wie bei saftigem und abfallendem Laube;

Einfluss des  
Lichts auf die  
Vegetation.

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 415.

bei Landpflanzen wie bei Seepflanzen, Algen, Farrnkräutern u. s. w., aber nicht bei Schwämmen, wie Fr. Marcet gezeigt hat.

Resultate,  
hervorge-  
hend aus dem  
specif. Ge-  
wicht organi-  
scher Ver-  
bindungen in  
Gasform.  
1. Essigsäure  
und Aether.

Die Untersuchungen über das spec. Gewicht unbeständiger Gase, welche zuerst von Dumas begonnen und hierauf von Mitscherlich und mehreren andern Chemikern fortgesetzt worden sind, führen zu sehr wichtigen Aufklärungen über die atomistische Zusammensetzung dieser Körper. Ich habe darüber verschiedene Berechnungen angestellt, welche die Essigsäure, Ameisensäure und Aetherarten betreffen, und will hier die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, mittheilen. Diese Resultate sind meinen Vorgängern deswegen entgangen, weil sie ihre Aufmerksamkeit nur auf die Volume der elementaren Bestandtheile richteten, ohne dabei die Volumina der zusammengesetzten Körper, welche als solche die gewogene Verbindung bilden, speciell in Berechnung zu ziehen. So hat man z. B. für das spec. Gewicht des Essigäthergases, welches zu 3,0634 ausgefallen ist, das Gewicht aus den Volumen der einfachen Atome (das des Kohlenstoffs = 0,8428, abgeleitet von dem des Kohlenoxydgases, in welchem man 1 Volumen Sauerstoffgas mit 1 Volumen Kohlengas ohne Verdichtung verbunden annimmt) berechnet, welche hier betragen:

8 Volumen Kohlengas . . . .	6,7424
16 Volumen Wasserstoffgas .	1,1008
4 Volumen Sauerstoffgas . .	4,4104
	<hr/> 12,2536.

Wird diese Summe durch 4 dividirt, so erhält man 3,06340; man ist dabei stehen geblieben zu bemerken, dass die Bestandtheile von 28 Vo-

lumen zu 4 verdichtet worden seien, ohne dabei den wahrscheinlichen Umstand zu verfolgen, dass von diesen 4 Volumen zwei Essigsäure und zwei Aether, in Gasform und ohne Verdichtung verbunden, sein können. Aus dem Folgenden wird man ersehen, zu welchen Resultaten diese Betrachtungen führen.

Der Aether wiegt in Gasform 2,5809. Er besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
1 Volumen Sauerstoffgas . .	1,1026
	<hr/> 5,1618.

Die Hälfte davon ist 2,5809. Man hat geschlossen, dass diese 15 Volumen sich zu 2 Volumen verdichtet hätten; aber von diesen ist das eine offenbar Sauerstoffgas. Dabei ist dann der Fall möglich, dass das Aethergas auf 1 Volumen Sauerstoffgas entweder 1 Volumen vom Radical des Aethers enthält, oder auch, dass 2 Volumen Aetherradical mit 1 Volum Sauerstoffgas sich von 3 Volumen zu 2 verdichtet haben. Welches von diesen der Fall ist, kann auf folgende Weise ermittelt werden: Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffsäure - Aethers in Gasform entscheidet die Frage. Es ist bekannt, dass wenn der Aether als ein Oxyd betrachtet wird, derselbe ein Radical hat  $= C^4H^{10}$ , für welches wir den von Liebig gegebenen Namen *Aethyl* gebrauchen wollen. Der Chlorwasserstoffsäure - Aether ist dann eine Verbindung von Chlor mit Aethyl, ein Aethylchlorür  $= C^4H^{10} + Cl$ . Das was von dem Radical in diese Verbindung auf 2 Volumen Chlorgas eingeht, entspricht dann dem, was in dem Oxyd auf



1 Volum Sauerstoffgas eingeht, nach gewöhnlichen, bekannten und gegebenen Verhältnissen. Das spec. Gewicht des Aethylchlorürs ist = 2,2349. Es besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
2 Volumen Chlorgas . . . . .	4,8807
	<hr/>
	8,9399,

welches durch 4 dividirt = 2,2349 gibt. Diese 16 Volumen haben sich also zu 4 verdichtet, von welchen 2 Chlor sind. Die Verdichtung ist also, wie man mit Grund annehmen kann, auf die Bestandtheile des Aethyls gefallen, welche von 14 Volumen auf 2 verdichtet worden sind, und dann wiegen müssen:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
	<hr/>
	4,0592.

Daraus folgt, dass 1 Volumen Aethyl halb so viel wiegt . . . . . 2,0296, wird dazu ein halbes Volumen Sauerstoff-

gas gelegt . . . . . 0,5513, so erhält man . . . . . 2,5809,

welches das spec. Gewicht des Aethergases ist. Daraus folgt unbestreitbar, dass 1 Volumen Aethergas aus 1 Volum gasförmigen Aethyls und  $\frac{1}{2}$  Volum Sauerstoffgas besteht, und dass also das Aethylgas dasselbe Gesetz, wie Wassertoff und Stickstoff mit Sauerstoff, befolgt, und der letztgenannte mit Kohlenstoff, nämlich dass, wenn 2 Volumen von dem einen mit 1 Volum des andern verbunden werden, sie sich von 3 Volumen zu 2 verdichten; wir haben also bei den zusammengesetzten organischen Radicalen dasselbe ein-

**fache** Naturgesetz, dem die einfachen unorganischen Radicale gehorchen. — Daraus folgt wieder, dass der Aether aus einem Doppelatom Radical und einem Atom Sauerstoff besteht  $= 2 C^2 H^5 + O$  oder  $C^2 H^5 O$ .

Das summarische Resultat für das Aethyloxyd (den Aether) ist also folgendes:

1 Volum Aethylgas besteht aus 2 Volumen Kohlengas und 5 Volumen Wasserstoffgas, verdichtet von 7 Volumen auf 1, es wiegt 2,0296 und verbindet sich mit  $\frac{1}{2}$  Volum Sauerstoffgas zu 1 Volumen Aethergas, ohne dabei an Volum zu zunehmen, mit 1 Volum Chlorgas zu 2 Volumen Aethylchlorür. Machen wir hiervon jetzt Anwendung auf die Essigsäure. Ein Volum Essigäther, d. h. essigsaures Aethyloxyd, wiegt, zufolge des vorhin Angeführten, 3,0634, und enthält die Bestandtheile von 28 auf 4 verdichtet. Diese Verbindung enthält 4 Volumen Sauerstoffgas, wovon 1 Volum dem Aethyloxyd angehört und nach dem, was wir jetzt gesehen haben, 2 Volumen Aethergas entspricht. Die übrigen 2 Volumen müssen also von der Essigsäure in Gasform ausgemacht werden, in so fern nämlich, wie wir alle Veranlassung zu vermuthen haben, das gasförmige essigsaure Aethyloxyd 1 Volum Basis und 1 Volum Säure ohne Verdichtung enthält (weiter unten werden wir sehen, dass es sich wirklich so verhält). Dann besteht 1 Volum essigsaures Aethyloxyd aus:

$\frac{1}{2}$  Volum Aethyloxydgas . . . . . = 1,29045

$\frac{1}{2}$  Volum Essigsäuregas . . . . . 1,77295

---

1 Volum essigsaures Aethyloxyd = 3,06340.

Daraus folgt, dass 1 ganzes Volum Essig-

säure = 3,5459 wiegt; die Essigsäure aber besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . . .	3,3712
6 Volumen Wasserstoffgas . .	0,4128
3 Volumen Sauerstoffgas . . .	3,3078
	<hr/> 7,0918.

Die Hälfte davon ist 3,5459; die 13 Volumen sind also verdichtet zu 2, und enthalten, wie auch aus der bekannten procentischen Zusammensetzung der Essigsäure folgt,  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas. Ueber das Volum-Verhältniss des Radicals gibt diese Bestimmung keine Sicherheit. Es kann  $\frac{1}{2}$  und 1 ganzes Volum sein; wir werden jetzt sehen, dass es 1 ganzes Volum ist.

Im vorigen Jahresberichte S. 321 führte ich Regnaults Entdeckung über die Verbindungen des Essigsäureradicals, welches wir *Acetyl* nennen wollen, mit Chlor und Brom an. Das spec. Gewicht des Acetylchlorürs in Gasform ergab sich zu 2,166, und es besteht nach der Analyse aus  $C^4H^6 + Cl$ . Dieses macht in Gasform:

4 Volumen Kohlengas . . . . .	3,3712
6 Volumen Wasserstoffgas . .	0,4128
2 Volumen Chlorgas . . . . .	4,8807
	<hr/> 8,6647,

welche Zahl durch 4 dividirt, 2,16617 gibt. Darin haben sich also die 12 Volumen verdichtet zu 4. Von diesen sind zwei Chlor; die übrigen 2 müssen also Acetylgas sein. Aber  $8,6647 - 4,8807 = 3,7840$ , wovon die Hälfte das Gewicht von einem Volum Acetylgas = 1,8920 ist; wenn dann 1 Volum Essigsäuregas enthält:

1 Volum Acetyl . . . . . 1,8920

1½ Volum Sauerstoffgas . . . . 1,6539,

so wiegt 1 Volum Essigsäure . . . . 3,5459, ganz  
so, wie wir oben gefunden haben. Daraus folgt  
denn klar, dass die Essigsäure aus 2 Atomen des  
Radicals und 3 Atomen Sauerstoffs besteht =  $C^2H^2 + 3O$ , und dass diese sich in Gasform von 5  
auf 2 Volumen verdichten.

Aus der Bromverbindung des Essigsäureradicals, deren spec. Gewicht ebenfalls bestimmt worden ist, folgt dasselbe Resultat.

Wenden wir jetzt diese Bestimmungen auf 2. Aldehyd.  
den von Liebig entdeckten Aldehyd (Jahresb. 1836  
S. 308) an, so lässt sich auch dessen Zusammen-  
setzung entwickeln. Sein Gas hat ein spec. Gew.  
von 1,532, und er wird nach der Analyse, so wie  
nach Vermuthungen über die Beschaffenheit seiner  
Zusammensetzung als  $C^4H^6O + H$ , d. h. als Ace-  
tyloxydhydrat betrachtet.

Wenn 2 Volumen Acetyl . . . . . = 3,7840  
verbunden werden mit 1 Volum Sauer-

stoffgas . . . . . = 1,1026

zu 2 Volumen Acetyloxyd . . . . . = 4,8866,

so wiegt. . . . . 1 Volum Acetyloxyd . = 2,4433.

Wird dazu gelegt 1 Volum Wassergas . = 0,6201

so entstehen daraus 2 Volumen Aldehydgas = 3,0634,

dann wiegt 1 Volum Aldehydgas = 1,5317 und  
besteht aus einem halben Volum Wasser\*). Wie-

\*) Als eine nicht unbedeutende Bestätigung der Richtig-  
keit der angeführten Data, verdient bemerkt zu wer-  
den, dass das Acetyloxydhydrat dieselbe procentische  
Zusammensetzung hat, wie das acetylsaure Aethyloxyd  
(der Essigäther); aber nur die Hälfte der Anzahl einfa-  
cher Atome enthält, und dafür auch genau die Hälfte  
des spec. Gewichts in Gasform des Letzteren hat.

wohl diese Umstände mit den jetzt angeführten theoretischen Ansichten übereinstimmen, so werden diese jedoch dadurch nicht bewiesen, weil andere Verhältnisse, unter welchen der Aldehyd betrachtet wird, zu gleich wohl annehmbaren Gewichts - Uebereinstimmungen führen. Wenn das Acetyl aber in seinen Verhältnissen ungefähr dieselben Gesetze zu befolgen scheint, wie der Stickstoff und Phosphor, so schien es mir klar, dass bei dem Aldehyd, gleichwie bei dem niedrigsten Oxydationsgrad des Phosphors, eine unteracetylige Säure gesucht werden müsse, und dass das Aldehyd-Ammoniak nichts anderes sei, als unteracetyligsaures Ammoniumoxyd. Der Aldehyd müsste demnach mit Kalium Wasserstoffgas entwickeln, und unteracetyligsaures Kali liefern. Diese Ideen theilte ich dem geistreichen Entdecker des Aldehyds mit, welcher sie sogleich prüfte und mir darüber folgende Mittheilung machte: „Wenn Kalium in Aldehyd gelinde erwärmt wird, so entsteht unter starker Entwicklung von Wasserstoffgas eine syropsdicke Flüssigkeit, die, im luftleeren Raume eingetrocknet, ein weisses Salz zurücklässt, welches an der Luft nicht braun wird, schwach alkalisch schmeckt, und mit Säuren Aldehyd liefert. Es ist *unteracetyligsaures Kali*.“ Erst nach diesem Factum ist die Natur des Aldehyds richtig erkannt, und es bildet dasselbe einen festen Grund für die ganze Lehre von Acetyl und seinen Verbindungen.

Die Bestimmungen der Zahlen, welche ich hier vorgelegt habe, bieten gewiss keine unterhaltende Lectüre dar; die Wichtigkeit dieser Betrachtungen ist aber so gross, dass ich kein Be-

denken trage, den Leser noch mit noch einigen andern zu ermüden, ungeachtet, nachdem das Verfahren zum Gebrauch der spec. Gewichte einmal angegeben ist, ein jeder selbst diese Bestimmungen machen kann. Die, welche ich jetzt anführen werde, betreffen die Ameisensäure und die interessante Reihe von Aetherarten, welche Dumas und Peligot aus dem Holzgeiste (Jahresb. 1836, S. 377) erhalten haben.

3. Ameisensäure und Holzäther.

Dumas und Peligot haben gefunden, dass 1 Volum des neuen Aethers, welchen sie Hydrate de Methylène nennen, und welchen ich auf der angeführten Stelle Holzäther nannte, den ich aber hier Methyloxyd nennen will, aus  $C^2H^6O$  bestehe und isomerisch sei mit Alkohol, dessen spec. Gewicht in Gasform er hat, nämlich 1,6005. Es besteht aus:

2 Volumen Kohlengas . . . . .	1,6858
6 Volumen Wasserstoffgas . .	0,4128
1 Volum Sauerstoffgas . . . . .	1,1026
	<hr/> 3,2010.

Die Hälfte davon ist 1,6005. Es enthält also, gleichwie das Aethyloxyd, die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas. Ob das Uebrigbleibende  $\frac{1}{2}$  oder 1 Volum ist, kann nach diesem einzigen Factum nicht entschieden werden; aber es folgt aus dem spec. Gewicht des Methylchlorürs, welches = 1,7448 ist. Aus der Analyse ist bekannt, dass der Chlorgehalt darin  $\frac{1}{2}$  Volum Chlor entspricht. Wird dessen Gewicht = 1,22017 von dem des Chlorürgases abgezogen, so bleibt für das andere halbe Volumen = 0,52473, welches für 1 Volumen Chlor oder für  $\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas (welche Aequivalente sind) verdoppelt werden

muss, und dann für ein ganzes Volumen Methy-  
 gas. . . . . 1,0492 ausmacht; wird dann  
 hierzu ein halbes Vo-  
 lum Sauerstoffgas . . . 0,5513 gefügt, so erhält man  
 ein Volumen Methyl-  
 oxyd . . . . . = 1,6005, also genau so, wie  
 der Versuch ergeben hat. Daraus folgt wieder,  
 dass das Methyloxyd aus 2 Atomen Methyl und  
 1 Atom Sauerstoff besteht =  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}$ , und also  
 eine dem Aethyloxyd analoge Zusammensetzung  
 hat, dass in dem Methyl ein Volum Kohlengas  
 und 3 Volumen Wasserstoffgas von 4 Volumen  
 zu 1 Vol. verdichtet sind, und das 2 Volumen  
 von diesem mit 1 Volum Sauerstoffgas zu 2 Ve-  
 lumen Methyloxydgas verbunden werden.

Dumas und Peligot fanden, dass 1 Volum  
 ameisensaures Methyloxyd 2,084 wiegt; hiervon  
 sind 0,80033 Methyloxyd, die genau ein halbes  
 Volumen desselben betragen. Der Rückstand,  
 1,28277, muss also das Gewicht von einem halben  
 Volum Ameisensäure sein. Diese Säure besteht aus:

2 Volumen Kohlengas . . . .	1,6856
2 Volumen Wasserstoffgas . .	0,1376
3 Volumen Sauerstoffgas . . .	3,3078
	<hr/> 5,1310.

Wenn sich diese 7 Volumen auf 2 verdichten,  
 so wiegt 1 Volum Ameisensäure 2,5655, wovon  
 die Hälfte 1,28275 beträgt, die sehr nahe mit dem  
 übereinstimmt, was das ameisensaure Methyloxyd-  
 gas gegeben hat. 1 Volum Ameisensäure ent-  
 hält also  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas. Aus der Ver-  
 bindung mit Chlor (Dumas's Chloroform) erse-  
 hen wir, dass das Radical, welches wir Formyl  
 nennen wollen, 1 Volum beträgt.

Aus den Versuchen von Dumas ist es bekannt, dass die Flüssigkeit, die durch Destillation von schwachem Alkohol mit chorigsaurem Alkali erhalten wird, aus dem Radical der Ameisensäure mit 3 Doppelatomen Chlor besteht, oder Ameisensäure ist, worin der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor substituirt ist. Dieses Formylsuperchlorid hat in Gasform ein spec. Gewicht = 4,1163. Es besteht aus:

$$\begin{array}{rcl} 1\frac{1}{2} \text{ Volumen Chlorgas} & . . . & = 3,6605 \\ \frac{1}{2} \text{ Volumen Formylgas} & . . & = 0,4558 \\ & & \hline & & 4,1163. \end{array}$$

Folglich wiegt 1 ganzes Volum Formyl = 0,9116, welches mit  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas = 1,6539 gibt . . . . . 1 Volum Ameisensäuregas = 2,5655, oder soviel, wie wir oben gefunden haben.

Daraus folgt, dass in dem Formyl sich 1 Volum Kohlengas und 1 Volum Wasserstoffgas zu 1 Volum Formyl verdichtet haben, und dass sich 2 Volumen davon mit 3 Volumen Sauerstoffgas verbinden und von 5 Volumen zu 2 Volumen Formylsäure oder Ameisensäure verdichten, die also besteht aus  $2\text{CH} + 3\text{O}$ , oder  $\text{CHO}^2$ .

Dumas und Peligot bestimmten das spec. Gewicht des Methylfluorürs in Gasform zu 1,186. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es mit dem Chlorür analog zusammengesetzt, und enthält  $\frac{1}{2}$  Volum von jedem Bestandtheil. Wird nun von dem Gewichte desselben  $\frac{1}{2}$  Volum Methyl = 0,52473 abgezogen, so bleiben 0,66127 für  $\frac{1}{2}$  Volumen Fluor übrig, dessen spec. Gewicht in Gasform dann 1,32254 ist, welches vielleicht auf keine andere Weise bestimmt werden kann.



4. Benzoë-  
säure.

Dumas und Peligot fanden das spec. Gewicht des benzoësauren Aethyloxyds in Gasform  $= 5,407$ . Wenn es aus  $\frac{1}{2}$  Volum Aethyloxydgas und  $\frac{1}{2}$  Volum Benzoësäuregas besteht, so wiegt das halbe Volum dieser Säure 4,1165. Aber diese Säure besteht aus:

14 Volumen Kohlengas . . .	11,7992
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
3 Volumen Sauerstoffgas . .	3,3078
	15,7950.

Verdichten sich diese 27 Volumen zu 2, so wiegt 1 Volum Benzoësäuregas 7,8975, was ein wenig weniger ist, als was aus der Wiegung des Aethergases folgt, und auszuweisen scheint, dass das spec. Gewicht des benzoësauren Aethyloxydgases eigentlich nur 5,28925 sein muss, eine Abweichung, die bei einem so wenig flüchtigen Körper leicht erklärlich ist.

Mitscherlich fand, dass die wasserhaltige Benzoësäure in Gasform 4,27 wiegt. Besteht sie aus:

$\frac{1}{2}$ Volum Benzoësäuregas . . .	3,94875
$\frac{1}{2}$ Volum Wassergas . . . . .	0,62010, so wiegt

1 Volum wasserhaltige Säure  $= 4,56885$ , woraus man einsieht, dass die Versuche um das eigentliche, richtige Verhältniss variiren, was ausweist, dass das Benzoësäuregas, gleichwie die Gase der beiden vorhergehenden Säuren,  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas enthält, woraus geschlossen werden dürfte, dass sie 1 Volum Radical enthalte, und aus  $2 C^7 H^5 + 3 O$  oder  $C^7 H^5 O^3$  bestehe.

In der gegenwärtig herauskommenden deutschen Auflage meines Lehrbuchs habe ich auf diese Weise alle in Gasform gewogenen organi-

schen Verbindungen zu berechnen gesucht, da sie mir zu aufklärenden Resultaten zu führen schienen.

Zur leichteren Uebersicht will ich hier alle die neuen specif. Gewichte, die aus den jetzt angeführten Berechnungen abgeleitet werden können, zusammenstellen:

Aethyl . . . . .	$2C + 5H$	2,0296	verdichtet v. 7 zu 1 Volum
Methyl . . . . .	$C + 3H$	1,0492	" " 4 " 1 "
Acetyl . . . . .	$2C + 3H$	1,8920	" " 5 " 2 "
Unteracetylige			
Säure . . . . .	$C^2H^3 + O$	2,4433	" " 11 " 2 "
Acetylsäure . . .	$C^2H^3 + 3O$	3,5459	" " 13 " 2 "
Formyl . . . . .	$C + H$	0,9116	" " 2 " 1 "
Formylsäure . . .	$CH + 3O$	2,5655	" " 7 " 1 "
Benzoëssäure . .	$C^7H^6 + 3O$	7,8975	" " 27 " 2 "
Fluor . . . . .		1,3225.	

Werfen wir jetzt mit den aus diesen Berechnungen erhaltenen Resultaten auf die zwei verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Aetherarten, zwischen welchen sich die Chemiker theilen, einen Rückblick; die eine Ansicht betrachtet sie als Oxyde zusammengesetzter Radicale, und die andere als Hydrate von Kohlenwasserstoff,  $C^4H^8$  und  $C^2H^6$ , die für sich eben so wenig dargestellt worden sind, als die angenommenen Radicale  $C^2H^5$  und  $CH^3$ . Man kann daher auch für diese letztere Ansicht entsprechende Ableitungen von dem spec. Gewicht der Verbindungen aufstellen, in welche aber stets ein, von keinen gewöhnlichen Affinitäten abscheidbares Wasseratom eingeht, nach Erforderniss bald mit der Säure, bald mit dem Kohlenwasserstoff verbunden. Welche Ansicht man auch wählt, so

bleibt das Zahlenresultat dasselbe. Sucht man aber die einfachste und mit den Erfahrungen an der unorganischen Natur am besten übereinstimmende Ansicht, so ist es gewiss die, welcher ich den Vorzug gegeben habe. Dumas ist vielleicht jetzt noch der Einzige, welcher mit Ernst die Ansicht vertheidigt, dass der Aether das Hydrat von Kohlenwasserstoff sei. Da er aber in allen seinen Arbeiten, worin der Aether abgehandelt wird, behauptet, dass er und sein nunmehr verstorbener Theilnehmer an einer älteren verdienstvollen Arbeit über die Aetherarten, Boullay, die Urheber beider Ansichten seien, und er in seinem Handbuche der angewandten Chemie, Th. V S. 91, zur Bestätigung, dass er und Boullay bereits im Jahre 1828 die Idee über den Aether als das Oxyd von  $C^2H^5$  dargestellt hätten, nichts anderes anzuführen weiss, als Folgendes: „Die Zusammensetzung dieses Körpers muss dann sein:

$$1 \text{ Volum Aethergas} = \begin{cases} 2 \text{ Volumen ölbildendes Gas} \\ 1 \text{ Volum Wassergas,} \end{cases}$$

so dürfte dieses mehr als ein Manöver zu betrachten sein, den Uebergang von der einen eigenen Hypothese zu der anderen vorzubereiten, denn als ein Versuch, sich mit einem so offenbar fremden Federchen zu schmücken, welches unter seinen übrigen wissenschaftlichen Zierden wirklich nicht bemerkt werden würde.

*Pflanzen-  
säuren.*  
Blausäure in  
der Manjok-  
wurzel.

Bekanntlich enthält die Wurzel von Janipha Manihot, oder die Manjokwurzel, ein flüchtiges und schnelltödtendes Gift, welches jedoch von der darin enthaltenen Stärke, die als Nahrungsmittel gebraucht wird, leicht und vollständig abgeschieden werden kann. Dieses Gift ist nach

len, von O. Henry und Boutron-Charlard \*) in-  
gestellten Versuchen freie Cyanwasserstoffsäure.  
Sie haben sowohl den Saft, wie die frischen  
Wurzeln, die von Westindien gesandt waren, un-  
tersucht und gefunden, dass sie beim Köchen im  
Destillationsgefäß Cyanwasserstoffsäure liefern,  
die in einer Lösung von salpetersaurem Silber-  
oxyd aufgefangen werden kann, woraus sie wohl  
characterisirtes Cyansilber fällt.

Ameisen-  
säure.

Liebig \*\*) hat Verschiedenes von Wichtigkeit  
in Betreff der Ameisensäure mitgetheilt. Die con-  
centrirte wasserhaltige Ameisensäure ( $\text{C H O}^2 + \text{H}$ )  
ist bis jetzt unbekannt gewesen. Sie wird auf  
folgende Weise erhalten: Man legt wasserfreies  
ameisensaures Bleioxyd in ein weites, an dem ei-  
nen Ende schmaler ausgezogenes und etwas ge-  
bogenes Glasrohr, so dass es in eine tubulirte,  
rockne Vorlage eingepasst werden kann. Durch  
das Bleisalz in dem Rohr wird dann über Chlor-  
calcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas ge-  
leitet, bis es gänzlich in Schwefelblei verwandelt  
ist. Durch gelinde Erwärmung, die nicht völlig  
auf  $+100^\circ$  zu steigen braucht, wird dann die Säure  
aus dem Schwefelmetall ausgetrieben und in der  
Vorlage aufgefangen. Durch ein einmaliges Auf-  
kochen des Destillats entweicht der Schwefelwas-  
serstoff, und die Ameisensäure bleibt zurück.  
Sie bildet eine wasserklare, farblose Flüssigkeit,  
die an der Luft schwach raucht, einen äusserst  
durchdringenden Geruch besitzt, und bei  $-1^\circ$   
in breiten glänzenden Blättern krystallisirt, wel-

\*) Journ. de Pharm. XXII, 118.

\*\*) Ann. der Pharmacie, XVII, 69.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

che bei  $+1^{\circ}$  wieder schmelzen. Ihr Kochpunkt ist bei  $+98^{\circ},5$ . Ihre Dämpfe können angezündet werden und brennen. Spec. Gew. = 1,2353,  $+12^{\circ}$ . Auf der Haut bringt sie ein höchst schmerzhaftes Gefühl hervor; die Stelle wird weiss und geht in ein Geschwür über, wie nach dem Verbrennen mit einem glühenden Eisen. Beim Verdünnen mit Wasser erhitzt sie sich nicht.

Für den chemischen Bedarf empfiehlt Liebig folgende Bereitung der Ameisensäure. Will man sie in grösserer Menge bereiten, so wendet man eine kupferne Destillirblase an. Man vermischt 1 Theil Stärke mit 4 Theilen sehr fein zerriebenen Braunsteins und 4 Theilen Wassers, und fügt unter stetem Umrühren 4 Theile Schwefelsäure hinzu. Dann erhitzt man gelinde durch ein wenig Stroh oder Papier, bis das Gemisch anfängt sich aufzublähen, setzt hierauf den Helm auf und destillirt, bis  $4\frac{1}{2}$  Theile Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat hat bei  $+12^{\circ}$  ein spec. Gew. = 1,025, und 100 Theile davon sättigen 10,6 Theile wasserfreien kohlensauren Natrons.

Will man sie in einer Glas-Retorte bereiten, so ist folgendes das beste Verhältniss: 10 Theile Stärke, 37 Theile Braunstein, 30 Theile Wasser und 30 Theile Schwefelsäure. Soll die Masse nicht übersteigen, so muss die Retorte das 10fache Volum fassen können. Man destillirt  $33\frac{1}{2}$  Theile Säure ab, die ein spec. Gewicht von 10,4 hat, und 100 Theile davon sättigen 15 Theile kohlensauren Natrons. Die in beiden Fällen erhaltene Säure ist nicht rein, sondern sie enthält schweflige Säure, Kupfer, u. d. gl. Sie wird gereinigt, indem man sie mit Kalkhydrat übersättigt, die

Lösung des Kalksalzes filtrirt und zur Trockne verdunstet. 10 Theile ameisensaurer Kalkerde werden mit 8 Theilen Schwefelsäure, die mit  $1\frac{1}{2}$  bis 4 Theilen Wasser verdünnt ist, destillirt, wonach das Destillat von verschiedener Concentration sein muss. Mit 4 Theilen Wasser erhält man 2 Theile Ameisensäure von 1,075. Die stärkste Säure, welche durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten werden kann, bekommt man durch Destillation von 18 Theilen fein zerriebenen ameisensauren Bleioxyds und 6 Theilen Schwefelsäure, die mit ein Theil Wasser verdünnt worden ist. Dadurch erhält man  $\text{CHO}^3 + 2\text{H}$ , von 1,1104 spec. Gewicht. Sie kocht bei  $+106^\circ$ , erstarrt nicht bei  $-15^\circ$ , und ist eben so entzündlich und ätzend, wie die Säure mit 1 Atom Wasser.

Die höchst concentrirte Ameisensäure löst Quecksilberoxyd auf, ohne davon zersetzt zu werden, und bildet damit eine syropsdicke Flüssigkeit, die im luftleeren Raume zu einem körnigen, krystallinischen und in Wasser löslichen Salz eintrocknet. Bei der geringsten Erwärmung entwickelt sich daraus Kohlensäuregas, die Ameisensäure wird frei, während blendend weisses, nadelförmiges ameisensaures Quecksilberoxydul entsteht.

Ameisensaures Quecksilberoxyd.

Ueber die sogenannte Aepfelsäure, welche aus Zucker durch Salpetersäure gebildet wird, sind von Erdmann\*) neue Versuche angestellt worden, welche die Natur dieser so lange problematisch gewesenen Säure endlich aufzuklären

Metamorphische Weinsäure.

\*) Ann. der Pharmacie XXI, 1.

scheinen, was durch Guerin-Vary's Untersuchungen (Jahresb. 1835 S. 216) nicht genügend geschehen war. Bei Erdmann's Versuchen bestand die grösste Schwierigkeit in der Reindarstellung der Säure, zumal da bei ihrer Bereitung neben Oxalsäure auch Stärkegummi gebildet wird, welches sich mit den Salzen der Säure mischt und während der Operation allmählig in Humin (Malaguti's Uimin, Jahresb. 1837 S. 214) übergeht, weshalb man so wohl die Säure, wie ihre Salze, immer gefärbt erhält. Um dieses zu vermeiden, fällt man das nach Scheele's Methode dargestellte Kalkerdesalz mit Bleizucker; zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, wobei das Schwefelblei einen Theil des Humins zurückhält. Darauf wird die Säure mit Ammoniak gesättigt und wieder mit Bleisalz gefällt, und diese noch etwa sechsmal wiederholt, bis alles Gummi in Humin verwandelt und abgeschieden worden ist. Dann erhält sich die Säure farblos und kann im luftleeren Raume zu einem klaren Syrup verdunstet werden. Aus der Verbrennung des Bleisalzes dieser Säure ergab sich ihre Zusammensetzung mit der Weinsäure gleich; und da ihre halb gesättigte Verbindung mit Kali einige Tage stehen gelassen wurde, schoss daraus saures weinsaures Kali an, worin allmählig die ganze Quantität überging. Da nun ganz dasselbe mit der Säure stattfindet, welche durch Schmelzen der gewöhnlichen Weinsäure bei etwa  $+120^{\circ}$  erhalten wird, so verglich Erdmann diese Säure mit der aus Zucker, und fand sie vollkommen identisch. Aus diesem Grunde nennt er diese Säure *Metaweinsäure*. Diese Nomenclatur ist nicht

gut; die Vorsetzung des griechischen Worts vor den deutschen Namen ist eine allerdings schon früher versuchte Benennungsart. Bei den Bezeichnungen deutscher Stammwörter muss sie aber vermieden werden, wiewohl sie in der französischen Nomenclatur vortrefflich ist. Inzwischen kann ich an ihre Stelle nichts vorschlagen, womit ich zufrieden wäre.

Die Sättigungscapacität der Metaweinsäure konnte nicht mit einiger Zuverlässigkeit bestimmt werden. Sie gibt bei Fällungs-Versuchen gemischte Verbindungen von ungleichen Sättigungsgraden, die die Gegenwart von sauren und basischen Salzen bezeichnen, und erhält man einmal eine neutrale Verbindung; so ist sie darin in Weinsäure übergegangen. Die Analysen der Bleisalze variirten zwischen  $\text{Pb} + 2\text{mT}$  und  $\text{Pb}^2 \text{mT}$ . Erdmann gibt an, dass das Bleisalz dieser Säure, welches in Wasser ein wenig löslich ist, in Flocken, die nicht krystallinisch sind, gefällt werde. Guerin-Vary erhielt es in Krystallblättchen, und ich habe es auch so erhalten, wenn z. B. ein metaweinsaures Salz mit ein wenig Essigsäure versetzt, damit beinahe bis zum Kochen erhitzt und hierauf mit einer Lösung von Bleizucker versetzt wird, so lange sich der Niederschlag wieder auflöst; beim Erkalten krystallisirt dann das Bleisalz in Blättern, die dem äpfelsauren Bleioxyd gleichen, aber kleiner und nicht so glänzend sind. Sie schmelzen beim Kochen mit Wasser, gleichwie das äpfelsaure Bleioxyd.

Der Uebergang der Metaweinsäure in Weinsäure wird am besten wahrgenommen, wenn man eine concentrirte Lösung des Kalksalzes sich selbst



überlässt. Dann schiesst daraus allmählig weissaure Kalkerde an, innerhalb wenig Stunden, wenn die Säure aus geschmolzener Weinsäure, und nach ein Paar Tagen, wenn sie aus Zucker mit Salpetersäure bereitet worden ist. Bei dieser Gelegenheit habe ich eine Erfahrung von Buchner d. J. hinzuzufügen. Die Traubensäure gibt, wenn sie vorsichtig geschmolzen wird, dieselbe veränderte Säure, wie die Weinsäure, und diese Säure geht allmählig in Weinsäure über. Dadurch hat man einen Weg, die Traubensäure in Weinsäure zu verwandeln.

Fremy hat die Veränderungen untersucht, welche die Weinsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure in mässiger Wärme erleidet. Man erhält dann eine zerfliessliche Säure, welche die Zusammensetzung der Weinsäure noch behalten hat, die aber in trockner Gestalt 2 Atome Wasser enthält. Mit Basen bildet sie andere Salze als die Weinsäure, welche in neutralem Zustande aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Säure bestehen. Ueberlässt man die in Wasser aufgelöste Säure einige Zeit sich selbst, so geht sie allmählig in gewöhnliche Weinsäure zurück; erhitzt man aber diese Lösung, so setzt sich daraus eine in Wasser unlösliche Säure ab, welche aus  $3(C^4H^4O^5) + H$  besteht, und welche mit Basen Salze bildet, worin 1 Atom Basis, z. B. Kali oder Bleioxyd, mit einer Menge der neuen Säure verbunden ist, welche 3 Atome der Weinsäure repräsentirt. Bei diesem Verhalten ahmt die Weinsäure also die Phosphorsäure nach. Diese Thatsachen, welche bis jetzt erst summarisch angegeben worden sind, und auf welche ich im nächsten Jahresberichte

wieder zurückzukommen gedenke, sind von grosser Wichtigkeit. Sie zeigen uns Verhältnisse in Rücksicht auf Isomerie von besonders aufklärender Natur. Es ist klar, dass nur von der Traubensäure und Weinsäure gesagt werden kann, dass sie in der eigentlichen Bedeutung des Worts isomerisch sind. Die von Fremy entdeckten Verhältnisse sind, gleichwie wahrscheinlich auch die verschiedenen Phosphorsäuren, polymerische Modificationen von denselben relativen Atomenzahlen, die unter dem Einfluss verschiedener Umstände aus der einen in die andere übergehen können. Aus Erdmann's Versuchen ist nicht klar zu ersehen, ob seine Säure dieselbe ist, wie die von Fremy durch Schwefelsäure hervorgebrachte; aber es ist sehr wahrscheinlich. Beim gelinden Schmelzen der krystallisirten Weinsäure, verliert sie vermuthlich  $\frac{1}{2}$  Atom oder so viel Wasser, als zur Bildung von  $2\text{H} + 3(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5)$  nöthig ist, und vertauscht dieses Wasser dann gerade auf mit Basen. Diese Verhältnisse werfen auf die Eigenthümlichkeiten der Citronensäure Licht, so wie auf die Vermuthung, zu welcher ich durch sie geführt wurde, dass nämlich die Citronensäure mit Leichtigkeit und durch geringe Veranlassungen sich auf mehrfache Weise umsetzen könne, von  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$  zu  $\text{G}^5\text{H}^5\text{O}^5$ ,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ , auch ganz aufhören könne, Citronensäure zu sein und wieder zurückzugehen, indem sie Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, abgibt und wieder aufnimmt, u. s. w. Auf diese Weise strebt man vergebens eine Zeitlang, Verhältnisse klar einzusehen, welche sich zu einer anderen Zeit von selbst aufklären durch Entdek-

kungen, von denen man sich vor der Hand keinen Begriff machen konnte.

Brenzcitronensäure.

Baup \*) hat eine neue Brenzcitronensäure beschrieben, welche nicht mit der, welche Dumas (Jahresb. 1835 S. 218.) analysirt hat, identisch, mit dieser aber isomerisch sein soll. Die hauptsächlichste Verschiedenheit soll in ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser liegen, indem die neue Säure in Wasser viel weniger löslich ist, wovon sie bei  $+20^{\circ}$ , 12 Theile und bei  $+10^{\circ}$  17 Theile erfordert, während die andere nur 3 Theile bedarf.

So bald nadelförmige Krystalle anfangen anzuschiessen, hat man nur die vorher bekannte Säure noch in der Lösung. Die bis dahin auskrystallisirte Säure wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt, um sie von der etwa eingemischten nadelförmigen Säure zu reinigen. Die neue Säure krystallisirt in stumpfen Rhomboïdal-Octaëdern. Diese Krystalle zeigen 2 Durchgänge, wovon der eine sehr glatte Oberflächen besitzt. Die Säure ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, und krystallisirt beim Erkalten sehr leicht. Bei  $+15^{\circ}$  löst sie sich in 4 Theilen 88procentigen Alkohols. Auch ist sie in Aether löslich. Sie schmilzt bei  $+161^{\circ}$  und erstarrt wieder krystallinisch. Darüber sublimirt sie unverändert. Sie besteht aus  $C^5H^4O^8$ , und die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Sie hat etwas Neigung saure Salze zu bilden, fällt Bleiessig und färbt Eisensalze röthlich.

Das Kalisalz krystallisirt schwierig, zerfließt und wird nicht von Alkohol gelöst. Das saure Salz bildet kleine, an der Luft unveränderliche

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 182.

**Prismen.** Das *Natronsatz* zerfliesst. Das saure Salz ist leichtlöslich und bildet undurchscheinende faserige Krystalle. Das *Ammoniaksatz* ist auch zerfliesslich. Das saure Salz krystallisirt mit 2 verschiedenen Mengen Wassers, Bei  $+20^{\circ}$  krystallisirt es mit 2, und ungefähr bei  $+10^{\circ}$  oder darunter mit 4 Atomen Wassers. Das erstere schiesst in Tafeln und das letztere in langen Prismen an. Das *Barytsatz* krystallisirt beim Erkalten in rhomboïdalen Tafeln, und enthält 2 Atome Krystallwasser. Das *Strontiansatz* krystallisirt in Gruppen von feinen Nadeln. Das saure Salz bildet Blätter. Das *Kalksatz* krystallisirt in Nadeln, bedarf 43 Theile Wassers von  $+18^{\circ}$ , und ist nicht löslicher in warmem Wasser. Das saure Salz krystallisirt in Blättern und wird von 14 Theilen Wassers von  $+12^{\circ}$  aufgelöst. Das neutrale enthält 1, und das saure 3 At. Wasser. Das *Talkerdesatz* bildet eine gummiähnliche Masse. Das *Bleioxydsatz* ist ein pulverförmiger, weisser Niederschlag, welcher 1 Atom Wasser enthält. Das *Manganoxydsatz* ist löslich und bildet eine röthliche Kruste. Das *Nickeloxydsatz* ist ein wenig lösliches, blaugrünes Pulver. Das *Kupfersatz* bildet microscopische, wenig lösliche blaugüne Nadeln. Das *Silberoxydsatz* bildet ein weisses, wasserfreies Pulver. *Quecksilberoxydul-* und *Eisenoxydulsalze* werden von den neutralen Salzen der Säure gefällt, die ersteren mit weisser, die letzteren mit rother Farbe.

Für diese Säuren schlägt Baup folgende Nomenclatur vor: *acide citribique* für die bereits bekannte, und *acide citricique* für die von ihm entdeckte Säure. Hierauf folgen *acide citridique*

und acide citrique für die, welche noch entdeckt werden können.

**Equisetsäure  
ist Malein-  
säure.**

**Barytsalz  
derselben.**

**Silbersalz.**

Vor einigen Jahren entdeckte Braconnot in den Equisetum - Arten eine eigenthümliche Säure, welche er Equisetsäure (Jahresb. 1830 S. 210, 261.) nannte. Diese Säure ist von Regnault \*) näher untersucht worden. Derselbe fand, dass sie eine von den 2 isomerischen Brenzäpfelsäuren ist, welche Pelouze (Jahresb. 1836 S. 264) entdeckt hat, nämlich die, welche er Maleinsäure genannt hat. Ein Erkennungszeichen dieser Säure giebt er in folgendem Verhalten zur Baryterde an. Vermischt man eine etwas concentrirte Lösung von Maleinsäure mit gesättigtem Barytwasser, bis die Flüssigkeit neutral ist, so wird der Niederschlag, welcher sich anfänglich bildet, wieder aufgelöst, und am Ende erhält man einen geringen Niederschlag ungelöst. Nach einigen Minuten erstarrt aber die ganze Masse zu einer zitternden Gelée, die der gallertartigen Thonerde gleicht. Nach dem Trocknen bildet sie ein Haufwerk von feinen Blättchen, die durch Abdampfen einer verdünnten Lösung grösser erhalten werden können. Dieses Salz enthält 6,67 Procent Wasser = 1 Atom. Ihr Silbersalz ist etwas löslich in Wasser. Es ist ein weisses Pulver, welches bei  $+120^{\circ}$  noch nichts an Gewicht verliert, bei  $+148^{\circ}$  wird es aber augenblicklich mit einer schwachen Explosion zer setzt, wobei eine dunkelgraue, metallisch glänzende Masse bleibt, welche dieselbe ist, deren ich bereits oben beim Kohlenstoffsilber erwähnte. Dabei wird auch eine Säure gebildet, die jedoch

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 208.

Regnault nicht in grösserer Menge erhalten konnte, welche aber die Eigenschaft besitzt zu krystallisiren und eine Lösung von Bleizucker zu fällen.

Benzoësaure  
verbunden  
mit Brom.

Peligot \*) hat gefunden, dass, wenn man benzoësaures Silberoxyd der Einwirkung von Bromgas aussetzt, dieses Gas von dem Salz absorhirt, und nach Ausziehung der rückständigen Masse mit wasserfreiem Aether Bromsilber ungelöst erhalten wird. Durch Verdunstung der Lösung erhält man dann einen festen sauren Körper, der wasserfrei ist und aus Benzoësaure besteht, die mit dem Sauerstoff des Silberoxyds und mit Brom verbunden ist. Er ist eine eigenthümliche neue Säure, welche unter  $+100^{\circ}$  schmilzt, von Wasser gelöst wird, und aus einer in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt. Mit den Basen bildet sie Salze, worin der Sauerstoff der Säure 4 mal so viel beträgt, als der der Basis. Ihr Silbersalz ist in Wasser löslich. Den Bromgehalt hat Peligot nicht angegeben, so wie auch nicht, wie er diese Säure zusammengesetzt betrachtet, und, sonderbar genug, sind auf die erste, beinahe jahralte kurze Notiz von dieser Entdeckung bis jetzt keine nähere Angaben gefolgt. Versucht man, sich über die Natur dieser neuen Verbindung einen Begriff zu machen, so kann er schwerlich anders als folgendermassen ausfallen; ein Doppelatom Brom ersetzt das Silberatom in  $\text{Ag}\ddot{\text{Bz}}$ . Daraus entsteht entweder  $\text{Br} + \ddot{\text{Bz}}$  oder  $\ddot{\text{Br}} + \ddot{\text{Bz}}$ , nach den 2 verschiedenen Ansichten, welche wir über die Natur der Säuren und deren Salze haben. Der neue Körper ist also eine Verbindung

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 544.

von unterbromiger Säure mit Benzoësäure, der schwefelsauren Benzoësäure analog. Sie verbindet sich mit Wasser und Basen in demselben Sättigungsgrade, wie die stärkere von diesen Säuren, auf dieselbe Weise, wie die schwefelsaure Benzoësäure. Peligot gibt an, dass es ihm nicht gelungen sei, eine entsprechende Chlorverbindung hervorzubringen, dass aber wasserfreie oxalsaure und essigsäure Salze mit Brom entsprechende saure Verbindungen liefern, welche jedoch nicht beschrieben worden sind.

#### Mandelsäure.

Im Jahresberichte 1833 S. 235 führte ich einige Angaben von Winkler über Versuche mit Bittermandelwasser an. Bei dieser Gelegenheit glaubte Winkler, einen eigenthümlichen sauren Körper entdeckt zu haben, welchen er später genauer untersuchte und Mandelsäure \*) nannte. Das Resultat dieser neuen Untersuchung hat zur Entdeckung wichtiger Verhältnisse geführt. Die Bereitung der Mandelsäure wird folgendermassen beschrieben: 30 Unzen bittere Mandeln werden bis  $+36^{\circ}$  erwärmt und dann das fette Oel ausgepresst. Darauf werden sie auf's Neue zerstoßen und mit 90 Pfund Wasser in einem luftdicht verschlossenen Apparat destillirt, bis 10 Pfund Wasser übergegangen sind, die auf's Neue destillirt werden, bis 5 Pfund übergegangen sind. Diese 5 Pfund werden mit dem darin abgeschiedenen Bittermandelöl wohl durchgeschüttelt, darauf mit 4 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht vermischt und in einer flachen offenen Porcellanschale im Wasserbade zur Tröckne verdunstet. Nachdem aller Geruch nach Chlorwasser-

---

\*) Ann. der Pharmacie VIII, 310.

stoffsäure verschwunden war, waren 330 Gran einer gelbweissen, undeutlich krystallisirten Salzmasse geblieben, die mit kaltem Aether behandelt wurde, wobei 90 Gran Salmiak ungelöst zurückblieben. Der Aether liess beim Verdunsten eine weissgelbe Masse von krystallinischer Textur und saurem Geschmack zurück. Von Wasser wurde diese ohne Farbe aufgelöst, wobei 1 Gran eines gelben, flockigen, nach bitteren Mandeln riechenden Harzes ungelöst blieb. Die erhaltene Lösung in Wasser gab beim Verdunsten die Mandelsäure. Diese ist so leicht löslich in Wasser, dass sie erst nach dem Verdunsten bis zur Syrupsdicke anfängt zu krystallisiren, worauf sie dann bald zu einer krystallinischen, aus Blättern verwebten Masse erstarrt. Diese Blätter sind glasglänzend und durchscheinend, schmecken scharfsauer aber eigenthümlich und hinterher zusammenziehend. Sie riecht schwach nach gestossenen süssen Mandeln, schmilzt leicht unter Verlust von Wasser, zu einem gelblichen Oel, welches zu einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse wieder erstarrt. Bei stärkerer Erhitzung wird sie zerstört und verkohlt mit Verbreitung eines angenehmen Bittermandelgeruchs, und bei der trocknen Destillation gibt sie zuerst Bittermandelöl und hinterlässt in der Retorte eine harzähnliche Masse, die durch stärkere Hitze weiter zersetzt wird. Von concentrirten Säuren wird sie nicht geschwärzt, wiewohl doch solche, nicht genauer angegebene Erscheinungen eintreffen, nach welchen man auf eine partielle Zersetzung der Säure schliessen kann. Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauren



Salzen und bildet mit den Basen eigenthümliche Salze.

Die Mandelsäure ist von Liebig \*) analysirt worden. Er hat sowohl die krystallisirte Säure, als auch ihre Verbindungen mit Kupfer- und Silberoxyd verbrannt. Das Resultat davon ist, dass die freie Säure, so wie auch ihr Kupferoxydsalz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers enthalten, welches in dem Silbersalz nicht enthalten ist. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	67,886	16	67,943
Wasserstoff . . .	5,164	14	4,852
Sauerstoff . . .	26,950	5	27,205.

Nach dieser Analyse kann sie bestehend betrachtet werden aus:

$$1 \text{ Atom Ameisensäure} . . . = 2C + 2H + 3O$$

$$1 \text{ Atom Bittermandelöl} . . = 14C + 12H + 2O$$

$$1 \text{ Atom Mandelsäure} . . . = 16C + 14H + 5O$$

Ihr Atom wiegt 1810,0.

Diese Ansicht ist jedoch nicht nur eine wahrscheinliche Verbindungsweise, sondern es lässt sich beweisen, dass die Mandelsäure eine von den Verbindungen zwischen Säuren und einem organischen Körper ist, welchen die Säure in ihren Salzen mitführt, wovon die Beispiele jetzt sehr zahlreich zu werden anfangen. Denn, wenn die in Wasser aufgelöste Mandelsäure mit fein zerriebenem Braunstein destillirt wird, so wird die Ameisensäure darin unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, während das Bittermandelöl bei der Destillation unverändert übergeht,

---

\*) Ann. der Pharmacie VIII, 319.

und sich darauf an der Luft in wasserhaltige Benzoëssäure verwandelt. Kocht man die Mandelsäure mit Salpetersäure, so entwickelt sich Kohlensäuregas und Stickoxydgas, und aus der erkalteten Flüssigkeit schiesst Benzoëssäure an. Leitet man Chlorgas in eine Lösung der Mandelsäure in Wasser, so setzt sich Chlorbenzoyl ab und, mischt man unter fortgesetztem Einleiten des Gases Kalihydrat hinzu, bis das Chlorbenzoyl verschwunden ist, so hat man in der Lösung ein Gemisch von Chlorkalium, und kohlensaurem und benzoësaurem Kali, woraus Säuren Kohlensäure entwickeln und Benzoëssäure fallen. Es ist also unzweifelhaft, dass die Mandelsäure *Benzoylwasserstoff-Formylsäure* ist. Sie wird gebildet, wenn man ein Gemisch von Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) Cyanwasserstoffsäure und Wasser mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich die Cyanwasserstoffsäure mit dem Wasser zersetzt zu Ammoniak, welches sich mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet, und zu Ameisensäure, die sich in dem Augenblicke ihrer Bildung mit dem Benzoylwasserstoff vereinigt. Die Sättigungscapacität dieser Säure entspricht der der darin enthaltenen Ameisensäure.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Es trocknet zu einer weichen, fettig anzufühlenden Masse ein; schmeckt nicht scharf oder salzig, aber etwas nach süssen Mandeln. Es hat etwas von dem Mandelgeruch der Säure. Das *Ammoniaksalz* gleicht dem Kalisalze, ist aber noch leichtlöslicher. Das *Barytsalz* krystallisirt in kurzen harten Prismen, die von Wasser schwieriger gelöst werden, als das Kalisalz. Das *Sil-*

*beroxydsalz* fällt in Gestalt eines schweren, weissen Pulvers nieder. Es ist löslich in kochendem Wasser, und daraus krystallisirt in ziemlich grossen, gelblichen Blättern, ein Silbersalz, welches ganz dem benzoësauren Silberoxyd gleicht, was es auch vielleicht sein kann, da die gelbe Farbe eine vorhergegangene Zersetzung anzeigt.

Gerbsäure.

Leconnet \*) hat angegeben, dass, wenn man feingesiebtetes Galläpfelpulver mit so viel Aether übergiesst, als zur Bildung eines dünnen Brei's erfordert wird, damit gut verschlossen 24 Stunden stehen lässt, und zwischen starkem Leinen presst, man eine Flüssigkeit erhalte, deren Consistenz zwischen Syrup und Honig variirt. Die ausgepresste Masse wird wieder mit Aether angerührt und noch einmal gepresst, wobei man das Presstuch in dasselbe oder in ein besonders verschliessbares Gefäss legen muss, damit sie sich weich erhalte und die Masse durchlässt. Nach der zweiten Auspressung entspricht der rückständige Gerbsäuregehalt nicht mehr dem Verlust an Aether. Durch Verdunsten der Lösung in Aether bleibt die Gerbsäure zurück, deren Menge nach verschieden gut beschaffenen Galläpfeln zwischen 40 und 60 Procent variirt. Nach der von Pelouze angewandten Verdrängungsmethode erhält man nicht so viel, und muss dabei viel grössere Mengen Aethers anwenden.

Galläpfelsäure.

Robiquet \*\*) hat gefunden, dass wenn 10 Grammen Galläpfelsäure in 50 Grammen concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und dabei bis zu

\*) Journ. de Pharmacie XXII, 149.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 483.

+ 140° erhitzt werden, man eine karminrothe Lösung erhält, woraus sich beim Erkalten eine schöne, braunrothe Substanz, theils in Flocken, theils in schweren Körnern, absetzt. Diese Körner sind kleine, kermesähnlich gefärbte und in Wasser beinahe unlösliche Krystalle, von denen daher die Schwefelsäure leicht abgewaschen werden kann. Man erhält davon mehr als die Hälfte der Galläpfelsäure. Dieser Körper enthält Wasser, wovon er bei + 120° 10½ Procent verliert, besitzt ganz die Zusammensetzung der Ellagsäure, liefert aber mit Basen Verbindungen, die andere Eigenschaften besitzen, wie die ellagsauren Salze. Mit Kali bildet er z. B. ein sehr leicht lösliches, krystallisirendes Salz. Er kann zum Färben gebraucht werden, und gibt dieselben Farbentöne wie Krapp, widersteht aber nicht dem Chlorwasser.

Als Robiquet die Galläpfelsäure mit einer sehr, concentrirten Lösung von Chlorcalcium kochte, erhielt er aus der Lösung abgesetzte feine Krystallkörner, die Galläpfelsäure und Chlorcalcium enthielten, wiewohl Robiquet's Versuche nicht richtig darthun, ob sie eine Verbindung von galläpfelsaurer Kalkerde oder von Galläpfelsäure mit Chlorcalcium sind. Robiquet glaubt das Letztere. Bei der trocknen Destillation liefern sie eine saure rothe Flüssigkeit, die einen rothen Farbstoff, Chlorwasserstoffsäure und Brenzgalläpfelsäure enthält, und lassen Kohle und basisches Chlorcalcium zurück.

Galläpfelsäure und Chlorcalcium.

Malaguti \*) hat gezeigt, dass das, was wir bisher für wasserfreie Schleimsäure hielten, I

Schleimsäure.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 91.  
Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Atom Wasser enthält, und eigentlich wasserhaltige Schleimsäure ist. Die Veranlassung dazu war, dass er schleimsaures Aethyloxyd hervorgebracht hatte, wobei es eine Verbindung von Schleimsäure mit Kohlenwasserstoff zu sein schien, welche nicht das Wasser enthielt, womit die Schleimsäure nach Dumas's Theorie Aether bildet. Es war ihm dann wahrscheinlich, dass die Schleimsäure Wasser enthalte, weshalb er schleimsaures Ammoniak und schleimsaures Silberoxyd analysirte, wodurch es sich ergab, dass die Schleimsäure nicht aus  $C^6H^{19}O^8$  bestehe, wie es aus der Analyse des Bleisalzes folgt, sondern aus  $C^6H^{18}O^7 + H$ .

Campher-  
säure.

Malaguti \*) hat die Camphersäure einer neuen Analyse unterworfen. Nach Dumas's und Liebig's Analysen ist sie aus 2 Atomen Campher und 5 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet worden  $= 2C^5H^8 + 5O$ . Malaguti fand die krystallisirte Säure zusammengesetzt

	Gefunden	Atome	
Kohlenstoff . . . . .	60,20	10	60,46
Wasserstoff . . . . .	8,00	16	7,89
Sauerstoff . . . . .	31,79	4	31,63

Durch Versuche, diese Säure mit Aethyläther zu einer eigenthümlichen Aetherart zu verbinden, fand er, dass sie ein Atom Wasser enthält, dass ihre richtige Zusammensetzung  $= C^{10}H^{14}O^8 + H$  ist, woraus für die krystallisirte Säure die Formel  $C^{10}H^{14}O^8 + H$  folgt.

Laurent \*\*) ist auf einem mehr directen Wege genau zu demselben Resultat gekommen. Er

\*) L'Institut No. 190. 20. Dec. 1836. p. 436.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys, LXIII, 207.

nämlich, dass diese Säure beim Erhitzen erst ihr Wasser abgibt und dann wasserfrei sublimirt wird. Als diese sublimirte Säure mit wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und durch Verbrennung analysirt wurde, gab sie:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . . .	66,01	10	66,37
Wasserstoff . . . . .	7,88	14	7,58
Sauerstoff . . . . .	26,11	3	26,05

Diese Form der Camphersäure ist vorher unbekannt gewesen, sie wurde auch von Malaguti bei seinen Versuchen mit camphersaurem Aethyloxyd hervorgebracht. Inzwischen scheint die wasserfreie Säure, gleichwie die wasserfreie Schwefelsäure, ein Körper von anderer Art zu sein, wie die wasserhaltige Säure. Dem Anschein nach ist sie in Wasser unlöslich, sie löst sich aber allmählig darin auf, wenn sie damit gekocht wird, und verwandelt sich in wasserhaltige Säure. Sie ist auch in Alkohol weniger löslich, als die wasserhaltige. Aus dem Alkohol krystallisirt sie allmählig in langen, sechseitigen Prismen, mit 2 viel breiteren Seiten und vierseitiger Zuspitzung. Camphersaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destillation kein Amid, sondern Wasser und Ammoniak, und zuletzt wasserfreie Säure.

Pelletier \*) hat eine Arbeit über das Verhalten der Salzbilder zu den vegetabilischen Salzbasen mitgetheilt, worin er vorläufig die Verbindungen beschreibt, die von Jod mit einigen Basen gebildet werden. Pelletier ist der Meinung, dass sich das Jod mit den Basen verbinde, ohne deren

*Vegetabilische Salzbasen.*

*Verbindung derselben mit Salzbildern.*

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 164.

Zusammensetzung auf irgend eine Weise zu verändern; aus der Abhandlung kann man aber nicht entdecken, dass er einen einzigen Versuch gemacht habe, um zu bestimmen, dass dem so sei, so dass man in Betreff dieser Frage noch eben so ungewiss bleibt, wie vorher. Wird eine vegetabilische Salzbase mit dem Gewicht eines Doppelatoms Jod gerieben, so dass sie vollkommen gemischt werden, so vereinigen sie sich zu einer mehr oder weniger gefärbten Masse, welche Wasser zwar färbt, sich aber, selbst beim Kochen, nur unbedeutend darin auflöst. Dagegen wird sie weit besser von kochendem Alkohol aufgelöst, welcher beim Erkalten die Jodverbindung in glänzenden, meistens gelben Blättern absetzt. Durch Verdampfen erhält man noch mehr davon, und am Ende kommt ein ungefärbtes Salz, welches die Jodwasserstoff-Verbindung der Base ist, ebenfalls ein in Wasser wenig lösliches Salz. Pelletier leitet die Bildung des jodwasserstoffsäuren Salzes als einen gleichzeitigen Vorgang von dem Alkohol ab, ohne dabei seine Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass, nachdem die Jodverbindung mit der Base vor dem Zusatz des Alkohols einmal abgebildet betrachtet wird, die Bildung der Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Alkohols eine verwickelte Reaction voraussetzt. Man hat einigen Grund zu vermuthen, dass das Verhalten hier anders sei, als Pelletier annimmt, und dass der Salzbilder einer Portion der Pflanzenbase einige Atome Wasserstoff entzieht, um damit Jodwasserstoffsäure zu bilden, die sich mit einem unzersetzten Theil derselben verbindet. Die, auf diese Weise weggenommenen Wasserstoffatome werden

vielleicht durch Jodatome ersetzt; dann aber ist die neue Verbindung auch nicht mehr ein Jodür der Base, sondern das Jodür eines anderen Körpers. Diese Jodüre werden durch Ammoniak durchaus nicht zersetzt, und durch Kali und Natron nur langsam beim Kochen. Säuren zersetzen sie nicht, ohne nicht gleichzeitig zersetzend auf die Basen zu wirken. Bei den Analysen, welche Pelletier mit solchen Jodüren anstellte, um durch den Gehalt an Kohlenstoff bei der Verbrennung die in der Verbindung enthaltene Menge von Pflanzenbase zu bestimmen, erhielt er so viel Kohlenstoff, dass dieser bis zu  $2\frac{1}{2}$  Procent der Basis mehr entsprach, als es bei dem gefundenen Jodgehalt möglich war. Alles dieses verräth also, dass die Frage, ob die Pflanzenbasen sich unverändert mit Salzbildern verbinden, noch nicht entschieden ist.

Das *Jodstrychnin* krystallisirt in gelben, glänzenden Blättern, die dem Musivgold ähnlich sind. Es besitzt einen schwachen Geschmack, der erst nach einer Weile bitter und zusammenziehend wird. Es schmilzt nicht eher als bei anfangender Zersetzung. Von Wasser, selbst kochendem, wird es wenig gelöst. Kochender Alkohol von 90 Procent ist sein bestes Lösungsmittel. Schwächerer, so wie wasserfreier Alkohol lösen weniger davon auf. In Aether ist es unlöslich. Diese Verbindung besteht nach Pelletier aus 1 Atom Strychnin und 1 Doppelatom Jod.

*Jodstrychnin.*

Pelletier hat diese Verbindung mit jodsau-rem und jodwasserstoffsau-rem Strychnin verglichen. Das erstere dieser Salze wird durch Behandlung der Säure mit Strychnin im Ueberschuss erhalten. Das Salz krystallisirt nach dem Ver-

*Jodsaures Strychnin.*



Jodwasser-  
stoffsäures  
Strychnin.

dunsten in langen Nadeln, die dem Cyanquecksilber gleichen, ist wasserfrei und besteht aus 1 Atom Basis und 1 Atom Säure. Das jodwasserstoffsäure Strychnin ist sehr schwer löslich und kann durch doppelte Zersetzung aus Jodkalium mit einem löslichen Strychninsalz erhalten werden. Es ist farblos, schuppig, schmeckt bitter und löst sich viel leichter in Alkohol, als in Wasser. Es besteht aus 1 Atom Basis und 1 Doppelatom Jodwasserstoffsäure.

Schwefel-  
cyanwasser-  
stoffsäures  
Strychnin.

Im Jahresb. 1836 S. 284 führte ich eine Angabe von Artus an, das nämlich Strychnin in seinen Auflösungen durch Schwefelcyankalium zu erkennen. Man hat zu zeigen gesucht, dass dieses Reagens unzuverlässig sei, weil Chinin und Codein auch dadurch gefällt werden. Artus<sup>7)</sup> hat dargelegt, dass diese Basen damit zwar einen Niederschlag geben, der aber sehr gering, pulverförmig und in der Flüssigkeit unlöslich ist, woraus er niedergefallen, wenn sie damit auf + 70° erhitzt wird; hierdurch unterscheiden sie sich gut von der Strychnin-Verbindung, welche dann aufgelöst wird und beim Erkalten in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln wieder ausschießt.

Brucin mit  
Jod und des-  
sen Säuren.

Das Brucin verbindet sich nach Pelletier's Versuchen mit Jod beim Zusammenreiben mit ein wenig Wasser. Die Masse erweicht in der Wärme, erhärtet aber beim Erkalten wieder. Wasser löst wenig davon auf. 90procentiger Alkohol löst sie beim Kochen auf, und setzt das Aufgelöste theils beim Erkalten, theils nach dem Ver-

<sup>7)</sup> Journ. für pract. Chemie, VIII, 252.

**dunsten** in Form eines sehr leichten, braunen Pulvers ab, und am Ende erscheinen farblose Krystalle von jodwasserstoffsauem Brucin. Das braune Pulver besteht aus 1 Atom Brucin und 2 Doppelatomen Jod. Eine Verbindung mit halb soviel Jod fällt in Gestalt eines brandgelben Pulvers nieder, wenn man in eine kalte Lösung von Brucin in Alkohol eine kalte Lösung von Jod in Alkohol eintropft.

Jodsaures Brucin wird erhalten, wenn verdünnte Jodsäure genau mit fein zerriebenem Brucin gesättigt wird. Wird diese Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet, so theilt sich das Salz in ein basisches, undurchscheinendes, seideglänzendes, und in ein saures, welches durchscheinende, 4seitige Prismen bildet. Das jodwasserstoffsäure Salz schießt in durchscheinenden, quadratischen Tafeln an, ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber löslicher als das Strychninsalz, und viel leichtlöslicher in warmem Wasser. Von Alkohol wird es leichter als von Wasser gelöst. Es besteht aus 3 Atomen Brucin und 2 Atomen Jodwasserstoffsäure.

Pelletier fand ferner, dass das Morphin durch Jod wesentlich verändert wird. Dabei entstehen jodwasserstoffsäures Morphin und eine braune, jodhaltige, in Alkali lösliche Substanz. Zur Bildung derselben Substanz gibt auch Jodsäure mit Morphin Veranlassung. Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Morphin ein weisses seideglänzendes Salz, welches löslicher in Wasser ist, als die vorhergehenden jodwasserstoffsäuren Salze.

Das Codein soll sich mit Jod zu einer braunen, in Alkohol löslichen Masse verbinden, dabei

Morphin.  
Einfluss von  
Jod und Jod-  
wasserstoff-  
säure darauf.

Codein mit  
Jod und des-  
sen Säuren.

aber mehr jodwasserstoffsäures Salz, als die vorhergehenden, geben. Das jodsaure Codein krystallisirt nur bei Ueberschuss an Säure. Es bildet platte, feine, fächerförmig vertheilte Nadeln. Das jodwasserstoffsäure Codein gleicht dem Morphinsalz, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass es nicht durch Ammoniak gefällt wird.

Thebain.  
Zusammensetzung des-  
selben.

Kane \*) hat das Thebain (Jahresb. 1836 S. 205) analysirt, und Resultate erhalten, die von denen Pelletier's und Couërbe's abweichen. Seine Analyse geschah unter der Leitung von Liebig und verdient also Vertrauen. Das Folgende weist die erhaltenen Resultate aus:

	Kane gefunden		Berechnet		Pelletier Atome	Couërbe
Kohlenstoff	74,57	74,41	74,07	25	71,31	71,31
Wasserstoff	6,83	6,78	6,89	28	6,29	6,29
Stickstoff	6,89	6,94	6,94	2	4,41	6,29
Sauerstoff	11,71	11,87	12,10	3	17,99	15,1

Dies gibt das Atomgewicht zu 2562,675. Dieses Atomgewicht war schwierig zu controliren, weil das Thebain das Chlorwasserstoffsäuregas in 2 Verhältnissen aufzunehmen scheint, wovon das eine 16,5 und 17,4 auf 100 Thebain und das andere 32,64 und 34,0 auf 100 Th. beträgt. Danach kann das Atomgewicht zu 2623 bis 2788 berechnet werden; bei allen Versuchen aber, das Thebain mit Chlorwasserstoffsäuregas zu sättigen, wurde eine harzähnliche, theilweise geschmolzene Masse erhalten, die eine angefangene Zersetzung andeutet.

Cinchonin

Werden Cinchonin und Chinin mit der Hälfte

\*) Ann. der Pharmacie XIX, 7.

ihres Gewichts Jod zusammengerieben, so verbinden sie sich nach Pelletier\*) damit, die Verbindung ist beim Kochen in 90procentigem Alkohol löslich, woraus sie in safrangelben Blättern erhalten wird, und am Ende kommt jodwasserstoffsäures Salz in Gestalt schwammähulicher farbloser Auswüchse. Die Verbindungen dieser verschiedenen Basen sind einander so ähnlich, dass sie im Ansehen kaum unterschieden werden können. Die Jodverbindung besteht aus 1 Atom Basis und 1 Doppelatom Jod. Beide Basen gaben mit Jodsäure krystallisirende Salze. Pelletier hat durch neue Analysen Serullas's Resultat bestätigt, dass sie aus 1 Atom Säure und 2 Atomen Basis bestehen und also basisch sind. Die jodwasserstoffsäuren Salze krystallisiren in feinen, auf verschiedene Weise gruppirten Nadeln, sind schwerlöslich in kaltem, aber leichtlöslich in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten anschliessen.

und Chinin,  
Verbindung  
derselben  
mit Jod und  
dessen Säuren.

Gail\*\*) hat unter Liebig's Anleitung einige Versuche über die Bereitung von reinem Nicotin gemacht, welche dessen Bereitungsmethode bedeutend zu vereinfachen scheinen. Roher, trockener Taback von schlechter Sorte wird mit Wasser, welches mit 1 Procent Schwefelsäure vermischt ist, wohl ausgelaugt, die Flüssigkeit darauf bis zur Extractdicke verdunstet und dann mit concentrirtem kaustischem Kali destillirt. Das Destillat enthält Ammoniak und Nicotin in Wasser aufgelöst. Wird es mit Kalihydrat gesättigt, so geht das Ammoniak unter Brausen als Gas

Nicotin.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 181.

\*\*) Annal. der Pharmacie XVIII, 66.

weg, und das Nicotin setzt sich als ein ölhaltiges Liquidum ab, und wird abgeschieden. Was davon in der Lauge aufgelöst bleibt, kann daraus mit Aether ausgezogen werden. Das erhaltene, noch nicht von Ammoniak befreite Nicotin wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und die Lösung mit Platinchlorid versetzt, wobei Platinsalmiak niederfällt, welcher abfiltrirt wird. Nach ein Paar Tagen schiesst aus der Flüssigkeit ein Doppelsalz von Platinchlorid mit chlorwasserstoffsauerm Nicotin in grossen regelmässigen, rubinrothen Krystallen an, die, mit Kali destillirt, reines ammoniakfreies Nicotin liefern. Diese Krystalle vertragen nicht das Umkrystallisiren, weil sie bei der Wiederauflösung zersetzt werden unter Bildung von Platinsalmiak.

O. Henry und Boutron-Charlard \*) geben an, dass sie das Nicotin krystallisirt erhalten hätten, wenn sie einige Tropfen davon auf eine Glasscheibe getropft und diese in den luftleeren Raum gebracht hätten. Der französische Tabak gab 1 bis 1,3 Procent Nicotin; der Maryland Taback gab nur 0,528 von einem Procent, und Schnupf- und Rauchtaback nicht 0,4 Procent.

Coniin.

Ueber Coniin haben in Frankreich verschiedene Verhandlungen statt gefunden, die durch Deschamp's \*\*) Versuche, wonach diese Salzbasis nicht existiren sollte, veranlasst worden sind. Sie ist jedoch von Henry und Boutron

---

\*) Journ. de Pharm. XXII, 693.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 234.

Charlard \*) und von Christison \*\*) bestätigt worden.

Oxyacanthin.

Pölex \*\*\*) hat die Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* untersucht, und glaubt darin eine neue Pflanzenbase, die er *Oxyacanthin* nennt, gefunden zu haben. Sie wird erhalten, wenn man die Rinde mit Alkohol auslaugt, die Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Wasser mischt und den Alkohol daraus wieder abdestillirt. Dann wird die Flüssigkeit von abgesetztem Harz abgegossen, und so weit verdunstet, bis 1 Probetropfen davon Krystalle von Berberin gibt. Man lässt sie nun krystallisiren. Nachdem das Berberin sich daraus abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit filtrirt, und darauf das Oxyacanthin daraus mit kohlensaurem Natron gefällt, gewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, mit Blutlaugenkohle entfärbt, wieder mit kohlensaurem Alkali gefällt und auf einem Filtrum gesammelt, wo es als ein weisses Pulver erhalten wird, welches sich am Sonnenlichte gelb und sogar braun färbt. Es schmeckt sehr bitter, schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wobei ammoniakalische Producte erhalten werden. Von Wasser wird es beinahe nicht, wohl aber von Spiritus, selbst sehr wasserhaltigem aufgelöst. Auch wird es von Aether und fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Seine Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit Säuren bildet es Salze. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erhält man feine Nadeln. Mit Pflanzensäuren scheint es nicht krystallisiren

\*) Journ. de Pharmacie XXII, 277, 328.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 413.

\*\*\*) Archiv der Pharmacie von Brandes, VI, 265.

Indifferente  
Pflanzen-  
stoffe.  
Stärke.

zu wollen. Seine Salze schmecken bitter und werden durch Eichengerbsäure gefällt.

Guerin-Vary \*) hat seine ziemlich uninteressanten Untersuchungen über die Stärke (Jahresb. 1837, S. 209) fortgesetzt. Er hat zu zeigen gesucht, dass das Fuselöl der Kartoffeln nicht in der Stärke enthalten, sondern ein Product der Gährung sei, gegen Payen, welcher es in den Tegumenten der Stärke annahm. Ferner hat er ebenfalls gegen Payen, zu zeigen gesucht, dass aus einer Dextrin-Auflösung gebackenes Brot schlechter und theurer sei, als das, worin kein Dextrin eingemischt werde. Er hat ferner gezeigt, was man schon vorher wusste, dass Jod mit Stärke auch im luftleeren Raume blau werde, dass Stärke, mit Wasser in einem Destillationsgefäß gekocht, nichts Flüchtiges liefere, was durch Jod blau werde, nicht einmal, wenn es mit Diastas gemischt ist. Auch er konnte nicht die krystallisirte Verbindung der Stärke mit Schwefelsäure erhalten, deren De Saussure erwähnt. Endlich kommt er auf seine früheren, allem Anscheine nach unrichtigen Ansichten über die Zusammensetzung der Stärke zurück, die er mit neuen Analysen bestätigt. Guerin-Vary betrachtet nämlich die Stärke als Körner, die auswendig mit einer Haut bekleidet, und inwendig mit einer in kaltem Wasser löslichen und einer andern in kochendem Wasser löslichen Substanz gefüllt seien. Die letztere hat den Namen *Amidon* erhalten; die in kaltem Wasser lösliche ist sein *Amidin soluble*, und das in kaltem und warmem

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 66.

Wasser unlösliche sein *Amidin tégumentaire*. Die relativen Mengen derselben hat er dem Gewichte nach zu bestimmen gesucht und gefunden:

Amidine . . . . . 59,75

Amidin soluble . . . . . 38,13

Amidin tégumentaire . . . . . 2,12

Offenbar hat Guerin-Vary die Eigenschaft der Stärke übersehen, von kaltem Wasser in geringem Grade aufgelöst zu werden, wodurch man nach Belieben die Menge von Amidin soluble vermehren kann, wenn man das Auslaugen lange fortsetzt. Nach dem Austrocknen dieser Lösung ist die zurückbleibende Masse in kaltem Wasser, gleichwie vorher, unlöslich, mit Ausnahme einer geringen Portion neu gebildeten Stärkegummi's. Aber Guerin-Vary geht noch weiter. Er analysirt die Stärke und findet sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	53,59	17	53,60
Wasserstoff . . .	5,16	20	5,15
Sauerstoff . . . .	41,25	10	41,25.

Diese Analyse weicht himmelweit von den gewöhnlichen ab; aber Guerin-Vary hat die Stärke im luftleeren Raume bei  $+135^{\circ}$  getrocknet, wobei sie beinahe 17 Procent Wasser mehr verliert, als bei  $+100^{\circ}$ . Kein einziger Versuch ist angeführt, woraus man schliessen könnte, dass die so getrocknete Stärke wirklich noch Stärke ist, und nicht übergegangen sei zu einem der Producte, welche sie bei gelindem Rösten liefert.

Amidin soluble und Amidin tegumentaire sind isomerisch und bestehen aus:



	A. s.	A. t.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	53,68	53,68	7	53,64
Wasserstoff . . .	6,23	6,28	10	6,23
Sauerstoff , . . .	40,09	40,04	4	40,11

Die Amidine besteht aus :

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	53,54	10	53,57
Wasserstoff . . . .	4,31	10	4,37
Sauerstoff . . . .	42,15	6	42,08.

Man möge sich nicht vorstellen, dass G.-Vary zur Auffindung der Atomzahlen etwas mehr bedarf, als seine eignen Analysen, die auch, wie man zu sagen pflegt, auf's Haar mit dem übereinstimmen, was vorgeschrieben ist. Das Lustigste in der ganzen Untersuchung ist nun folgende Gleichung:

Amidon (Stärke) = Amidine + Amidin soluble  
 oder  $C^{17}H^{20}O^{10} = C^{10}H^{10}O^6 + C^7H^{10}O^4$ ;  
 oder mit anderen Worten, sie besteht aus 1 Atom Amidine und einem Bischen oder Theilchen von 1 Atom Amidin soluble, worin das, was in einfachen Atomen an dem mangelnden Theilchen fehlt, genau durch ein Theilchen von 1 Atom des Amidin tegumentaire ersetzt wird.

Payen ist in Betreff dieser Versuche G.-Vary's Gegner gewesen, und hat stets das hervorgehoben, was er als Irrthum angesehen hat, oder aus vorher bekannten Arbeiten bekannt war. Als Waffen hat sich Payen dabei auch des missbilligenden Urtheils bedient, welches ich über verschiedene analytische Arbeiten G.-Vary's fällen musste, welches G.-Vary jedoch mit Würde beantwortet hat. Mit Rücksicht auf die nun an-

fürten Analysen hat Payen \*) gezeigt, dass die Theile der Stärke gleiche Zusammensetzung haben: das aufgelöste Dextrin, das nach Behandlung mit warmem Wasser ungelöst Bleibende, und die ganze Stärke, alle bei  $+ 110^{\circ}$  in luftleerem Raum getrocknet. Er erhielt für sie dieselbe Formel, die man, mit Ausnahme von G. - Vary, nicht gefunden hat, nämlich  $C^{12}H^{20}O^{10}$ .

In süßen, ausgepressten Pflanzensäften, so wie auch in einer gegohrenen Lösung von Stärkezucker, findet man bisweilen Mannazucker, den man für ein Product des Gährungsprocesses gehalten hat. Inzwischen hat Fremy \*\*) gezeigt, dass, wenn man einen bereits krystallisirten Stärkezucker in concentrirtem warmen Alkohol auflöst, beim Erkalten daraus Mannazucker anschießt, im Beweis, dass er schon vor der Gährung enthalten war.

Mannazucker in Stärkezucker.

Liebig \*\*\*) und Pelouze haben die eigenthümliche Zuckerart, welche Braconnot vor mehreren Jahren in den Schwämmen fand, so wie die Zuckerart, welche von Wiggers aus dem Mutterkorn erhalten wurde, untersucht und gefunden, dass sie alle mit dem Mannazucker die gleiche Zusammensetzung haben. Dabei bleibt noch noch übrig, die angegebene Eigenschaft dieser Zuckerarten zu erklären, dass sie gährungsfähig sind, welche der Mannazucker nicht besitzt.

Schwammzucker identisch mit Mannazucker.

Boussingault †) hat mit dem Pflanzenleim des Weizens eine Analyse angestellt. Dieser Pflan-

Pflanzenleim.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 371.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 197.

\*\*\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 283.

†) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 225.

zenleim wurde durch Auskochen von Beccaria's Gluten mit Alkohol erhalten. Der Alkohol wurde abgekühlt, wobei sich Gummi und Mucin daraus absetzten. Um über die vollständige Ausfällung des Gummi's sicher zu sein, wurde diese Lösung mit kaltem Alkohol gemischt, dann filtrirt und zur Trockne verdunstet. Bei dieser Bereitung kann erinnert werden, dass sie nicht die Weise ist, nach welcher der Pflanzenleim rein erhalten wird. Die Lösung muss mit ein wenig Wasser gemischt und dann der Alkohol daraus abdestillirt werden, worauf das Gummi und der Zucker aufgeschwemmt bleiben, und der Pflanzenleim abgeschieden in der Flüssigkeit schwimmt.

Der nach Boussingault's Methode bereite Pflanzenleim wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . . .	54,0	53,5
Wasserstoff . . . .	7,5	7,6
Stickstoff . . . . .	14,6	14,4
Sauerstoff . . . . .	23,9	24,5,

was nahe mit dem Resultat der Analyse des thierischen Eiweissstoffs von Gay-Lussac und Thénard übereinstimmt.

Stickstoff-  
Gehalt der  
Futterkräuter.

Da man annehmen kann, dass der Gehalt an Pflanzenleim und Eiweiss der Futterkräuter einen so hauptsächlichen Einfluss auf ihre ernährende Eigenschaft hat, dass diese sich nahe wie der relative Gehalt an diesen Bestandtheilen verhalten muss, so hielt es Boussingault für wahrscheinlich, dass, wenn man den Stickstoff-Gehalt, welcher in den verschiedenen Arten von Viehfutter enthalten ist, bestimmte, dieser Gehalt ihre relative ernährende Kraft ausdrücken könnte.

zumal man nicht annehmen könnte, dass irgend ein Futterkraut eine vegetabilische Salzbase enthalte. Auf die mögliche Gegenwart einer andern stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz, wie z. B. Caffee, Thein, scheint er dabei seine Aufmerksamkeit nicht gerichtet zu haben. Wenn solche vorhanden sind, so ändert sich das Resultat bedeutend, zumal deren Stickstoffgehalt sehr gross ist, und es ganz unentschieden ist, ob sie in irgend einem Grade zur Ernährung beitragen. Die Futterkräuter wurden 9 Stunden lang bei  $+100^{\circ}$  getrocknet, in diesem Zustande mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei kein anderer Bestandtheil, als der Stickstoff, bestimmt. Die Vergleichung geschah mit gutem Heu, welches als Einheit angenommen wurde. Im ausgetrockneten Zustand enthielt es 1,18 Procent Stickstoff, und im Zustande der gewöhnlichen Trockenheit, in welchem es 11,2 Procent Feuchtigkeit zurückhält, betrug der Stickstoff 1,04 Procent.

Folgende Tabelle enthält das Resultat seiner analytischen Versuche:

## N a m e n

der

## Futterkräuter.

Verfasser,

welche die practischen Aequivalente

gegeben haben.

N a m e n der Futterkräuter.	Verfasser, welche die practischen Aequivalente gegeben haben.				
	Relativ nährende Kraft nach Versuchen, practische Aequi- valente.	Relativer Stickstoffgehalt, d. h. theoretische Aequivalente.	Stickstoff, welcher in dem luft- trocknen Futterkraut enthalten ist, nach Procenten.	Stickstoff, welcher in dem ge- trockneten Futterkraut enthal- ten ist, nach Procenten.	Wasser, welches durch Trock- nen bei + 100° verloren ging.
Gewöhnliches Heu . . . . .	100	100	1,04	1,18	0,112
Rother Klee, blühend ein- gesammelt . . . . .	80	66	1,76	2,77	0,166
Grüner, frischer Klee . . . . .	—	208	0,50	—	—
Luzern . . . . .	—	75	1,38	1,66	0,166
Gewöhnlicher Luzern . . . . .	—	—	—	—	—

Thaer.

Erdäpfel . . . . .	0,735	2,20	0,42	248	203	Bloch.
Kohlrüben . . . . .	0,923	3,70	0,28	371	429	Thaer.
Möhren . . . . .	0,876	2,40	0,30	347	338	Middleton. 300 Thaer.
Runkelrüben . . . . .	0,905	2,70	0,26	400	397	Thaer, Einhof, Schwarz.
Rüben . . . . .	0,918	2,20	0,17	612	607	Thaer, Einhof, Middleton, Murre.
Pferdeböhen . . . . .	0,079	5,50	5,11	20	—	Bloch.
Gelbe Erbsen . . . . .	0,167	4,08	3,40	31	30	
Weisse Bohnen . . . . .	0,050	4,30	4,08	25	—	
Linzen . . . . .	0,090	4,40	4,00	26	—	
Wicken . . . . .	0,146	5,13	4,37	24	—	
Oelkuchen von Rübsaamen . . . . .	0,105	5,50	4,92	21	—	
Mais . . . . .	0,180	2,00	1,64	63	59	
Buchwäizen . . . . .	0,125	2,40	2,10	50	—	
Waizen . . . . .	0,105	2,38	2,13	49	27	Bloch.
Roggen . . . . .	0,110	2,29	2,04	51	33	Ders.
Gerste . . . . .	0,132	2,02	1,76	59	54	Ders. Einhof.
Hafer . . . . .	0,124	2,22	1,92	54	61	Ders. Ders.
Waizenmehl . . . . .	0,123	2,60	2,27	46	—	
Gerstenmehl . . . . .	0,130	2,20	1,90	53	—	

Unter diesen befinden sich einige Nahrungsmittel für Menschen. Zwischen diesen hat er eine besondere Vergleichung mit Waizenmehl als Einheit angestellt; die auf folgende Weise ausfiel:

Waizenmehl . . . . .	100
Waizen . . . . .	107
Gerstenmehl . . . . .	119
Gerste . . . . .	130
Roggen . . . . .	111
Buchwaizen . . . . .	108
Mais . . . . .	138
Pferdebohnen . . . . .	44
Weisse Bohnen . . . . .	56
Erbsen . . . . .	67
Linsen . . . . .	57
Kohlrüben . . . . .	810
Kartoffeln . . . . .	613
Möhren . . . . .	757
Rüben . . . . .	1335.

Die angegebenen Mengen enthalten so viel Stickstoff, wie 100 Theile Waizenmehl, und werden also eben so nährend betrachtet, wie dieses, was wohl nicht buchstäblich anzunehmen ist, aber doch als Approximation dienen kann.

*Fette Oele.*  
*Cacaobutter.*

Boussingault\*) hat ferner die Cacaobutter analysirt. Wenn dieses Fett aus den frischen Kernen ausgezogen wird, so enthält es eine Portion Eiweiss, und kann durch Reiben mit Wasser in eine Emulsion verwandelt werden, die in der Wärme coagulirt. In den trocknen Kernen scheint dieses Eiweiss in den coagulirten Zustand übergegangen zu sein. Das aus diesem erhaltene Oel enthält ein Stearin und ein Elain, die zusammen bei  $+30^{\circ}$  anfangen zu schmelzen und bei  $+40^{\circ}$  völlig flüssig sind. Bei  $+23^{\circ}$  fangen sie wieder an zu erstarren, wobei die Temperatur auf  $+23^{\circ}$

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 686.

steigt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:  
6,6 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 11,5 Sauerstoff.

Bekanntlich stellte Chevreul in seiner Arbeit über die fetten Körper in Betreff der Zusammensetzung der fetten Oele die Meinung auf, dass diese den Aetherarten ähnlich zusammengesetzt wären, in welchen der Aether mit einer Säure auf eine solche Weise verbunden sei, dass die Oele nichts anders als Gemische von stearin-, margarin- und elainsaurem Glycerin wären. Diese Idee hat ihre schönen und ihre weniger wahrscheinlichen Seiten. Wenn die fetten Oele nichts anderes wären, als Gemische in ungleichen Verhältnissen von 2 bis 3 identischen fettsauren Salzen des Glycerins, so wäre damit der Unterschied zwischen z. B. Baumöl und Leinöl nicht gut zu erklären. Inzwischen versucht man, diese Ansicht durch Versuche zu prüfen. Unter den Untersuchungen, welche zu den aufklärendsten über diesen Gegenstand gehören, ist die von Pelouze\*) über die Zusammensetzung des Glycerins und dessen übrige Verhältnisse zu erwähnen.

Das Glycerin ist in seinem höchsten Grade von Austrocknung ein syrupdickes Liquidum, welches Pelouze zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	39,44	39,31	6	39,59
Wasserstoff . . .	8,73	8,80	16	8,61
Sauerstoff . . . .	51,83	51,89	6	51,80

Sein Atomgewicht ist 1158,48. Dies weicht nicht viel von dem ab, was Chevreul vorher

Constitution  
der fetten  
Oele.

\*) Ann. der Phar. XIX, 210. XX, 46.



gefunden hatte, gibt aber ganz andere relative Atomzahlen.

Das Glycerin kann nicht in Weingährung übergehen. Es löst eine Menge Salze in grosser Quantität, so wie Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd auf. Von concentrirter Salpetersäure wird es in Wasser, Kohlensäure und Oxalsäure zersetzt. Von concentrirter Salzsäure wird es ohne alle Veränderung aufgelöst, und mit Zusatz von Braunstein liefert es Kohlensäure und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Glycerinschwefelsäure, einer eigenthümlichen Säure, bei welcher die Verwandtschaft zwischen der Säure und dem Glycerin nicht besonders gross ist, die aber doch neutrale Salze bildet, welche analysirt werden können.

In diesen Salzen sind enthalten 1 Atom Basis, 2 Atome Schwefelsäure und 1 Atom eines Glycerins, welches die Bestandtheile von 1 Atom Wasser weniger enthält, als das flüssige, welches letztere also bei der Verbindung mit Schwefelsäure 1 Atom Wasser verliert. Die Zusammensetzung der Glycerinschwefelsäure kann durch die Formel  $C^6H^{14}O^5\ddot{S} + H\ddot{S}$  vorgestellt werden, worin H gegen oxydirte Salzbasen austauschbar ist. Das Kalksalz schießt aus einer syropsdicken Flüssigkeit in regelmässigen, farblosen, nadelförmigen Krystallen an, woraus man durch Oxalsäure die Säure ausscheiden kann; aber diese wird durch das Wasser partiell zersetzt, so dass man nach dem Verdunsten im luftleeren Raum viel freie Schwefelsäure und freies Glycerin eingemischt erhält. Das Glycerin wird aus den Sal-

nen durch überschüssige Kalkerde und Baryterde in der Kälte nicht abgeschieden, in der Wärme aber wird schwefelsaure Kalkerde oder schwefelsaure Baryterde vor dem Kochpuncte mit Leichtigkeit ausgefällt.

Das Glycerin verbindet sich mit Brom. Dabei entsteht Bromwasserstoffsäure und ein anderer Körper, welcher nach Pelouze's Versuchen aus  $C^{12}H^{22}O^{10} + 3Br$  zusammengesetzt ist, dadurch, dass 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Brom ersetzt worden sind. Dieser Körper verbindet sich mit Basen, und dabei entsteht ein Brommetall und ein anderes Salz, welches eine noch nicht untersuchte Säure enthält. Chlor bewirkt mit Glycerin dieselbe Veränderung, aber langsamer. Jod scheint sich darin nur zu lösen. Die Lösung ist orangegelb.

Nach Pelouze's Ansicht unterstützen die nun angeführten Versuche im hohen Grade die Meinung, dass die Zusammensetzung der fetten Oele mit der der Aetherarten analog sei. Das Glycerin spielt in jenen dieselbe Rolle, wie der Alkohol in diesen. Es verliert 1 Atom Wasser und verbindet sich mit Fettsäuren zu Oelen, und mit Schwefelsäure zu einem, dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd analogen Körper. Um diese Vergleichung vollkommen zu machen, bleibt in-  
 lassen noch übrig, mit oder ohne Beihülfe von Schwefelsäure die fetten Oele aus Fettsäuren und Glycerin wieder darzustellen, und das Glycerin mit andern Säuren zu neutralen ölähnlichen Körpern zu verbinden, welche z. B. Aethylchlorür, essigsaures Aethyloxyd, u. s. w., repräsentiren, und erst eine einigermaßen vollständige Reihe über

die Richtigkeit dieser Ansicht Gewissheit geben kann; bis jetzt ist es nur eine wahrscheinliche Analogie zwischen Glycerin und Aethyloxyd, die vielleicht irre führend sein kann.

Verhalten  
der Oele zu  
concentrirter  
Schwefel-  
säure.

Fremy\*) hat das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu fetten Oelen studirt. Tropft man 1 Theil concentrirter Schwefelsäure allmählig in Zwischenräumen von einigen Minuten und unter stetem Umrühren in 2 Theile Baumöl, so vereinigt sich die Säure mit dem Oel ohne Entwicklung von schwefliger Säure, und man erhält ein Gemisch von Glycerinschwefelsäure, Oelschwefelsäure und Margarinschwefelsäure. Beim Durchrühren der Masse mit Wasser löst sich daraus die Glycerinschwefelsäure und freie Schwefelsäure auf, während die beiden anderen Säuren in Gestalt eines sauren Fettes abgeschieden werden. Diese Säuren sind in Wasser löslich, aber nicht, wenn dieses Wasser freie Schwefelsäure enthält. Diese kann daher mit kleinen Mengen Wassers abgeschieden werden, worauf sich die Säuren in reinem Wasser auflösen. Sie bilden nun eigenthümliche saure Verbindungen mit Schwefelsäure, die mit Basen zu eigenthümlichen Salzen gesättigt werden können. Die Lösung dieser Säuren in Wasser ist aber von wenig Bestand; das Wasser hat grössere Verwandtschaft zu Schwefelsäure als die Fettsäure, daher diese ausgeschieden wird, so dass sich nach einiger Ruhe bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein Fett auf dem Boden zu sammeln anfängt. Dieses Fett besteht aus 2 Säuren, welche die Schwefelsäure aus dem

---

\*) Ann. der Pharmacie, XX, 50.

hervorgebracht hat, und welche der Margarinsäure und Oelsäure ähnlich sind, ohne jedoch vollkommen deren Zusammensetzung zu haben, weil sie eine doppelt so grosse Anzahl von einfachen Atomen einschliessen. Fremy hat sie Metamargarinsäure und Metaoleinsäure genannt.

Die Metamargarinsäure erstarrt in der gefälligen Fettmasse, und kann durch Pressen von der übrigen Metaoleinsäure befreit werden, worauf zur Reinigung ein Paar mal in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Nach der verschiedenen Concentration ihrer Lösung krystallisirt sie in glänzenden, feinen Blättchen, oder in warzenförmigen Gruppen; sie erstarrt bei  $+50^{\circ}$ , und krystallisirt beim langsamen Abkühlen in glänzenden zusammengewebten Nadeln. Von Wasser wird sie nicht, aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Metamargarinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	74,906	75,2	70 .. 75,109
Wasserstoff . . .	12,650	12,6	140 12,262
Sauerstoff . . . .	12,444	12,2	9 12,629

Bei der Untersuchung ihrer Verbindungen mit Peroxyd und Silberoxyd zeigte sich, dass von diesen  $C^{70}H^{140}O^9$ , bei der Verbindung mit Baryt  $3H$  abgeschieden werden, so dass mit der Baryt verbunden bleiben:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	78,6	70	78,38
Wasserstoff . . . .	12,9	134	12,59
Sauerstoff . . . .	8,5	6	9,03

In den Salzen besteht die Säure also aus  $C^{70}H^{140}O^6$ , und die freie krystallisirte Säure hat 3 Atome Wasser aufgenommen, dessen Sauerstoff

die Hälfte von dem der Säure beträgt. Ganz sicher verliert diese Säure beim Schmelzen in einer gewissen Temperatur 2 Atome Wasser. Diese Metamargarinsäure ist also mit der Margarinsäure procentisch gleich zusammengesetzt, sie enthält aber doppelt so viele Atome und hat genau ein doppelt so grosses Atomgewicht, oder 6786,76. Sie besitzt dieselbe Sättigungscapacität, auch in den Salzen, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bildet. Diese Salze werden in Körnern krystallisirt erhalten, wenn man sie in Alkohol auflöst und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie gleichen nicht im Geringsten den entsprechenden margarinsauren Salzen.

Metaoleinsäure.

Wird die ausgepresste Metaoleinsäure bis zu  $+2^{\circ}$  oder  $-3^{\circ}$  abgekühlt, so setzt sich alle darin aufgelöst gebliebene Metamargarinsäure daran ab. Sie ist flüssig, gelblich, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Schon die Schwerlöslichkeit derselben in Alkohol zeigt, dass sie nicht Oelsäure ist. Die concentrirte reine Säure fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,8	70	75,9
Wasserstoff . . .	11,9	128	11,3
Sauerstoff . . .	12,3	9	12,8,

in Verbindung mit Silberoxyd fand er sie aber zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	77,2	70	77,3
Wasserstoff . . .	12,2	126	11,3
Sauerstoff . . .	10,6	8	11,4.

Die isolirte Säure besteht also aus  $C^{70}H^{126}O^8$

und die flüssige enthält dazu 1 Atom Wasser. Diese Säure ist mithin so zusammengesetzt, als ob 3 Atome Wasser ihre Bestandtheile mit 1 Atom Oelsäure chemisch verbunden hätten. Ihr Atom wiegt 6336,2. Mit Kali, Natron und Ammoniak liefert sie lösliche aber nicht krystallisirende Salze. Alle anderen sind unlöslich und werden gefällt.

Fremy hat ausserdem zwei andere neue Fettsäuren entdeckt, welche erhalten werden, wenn man die Lösungen der Margarinschwefelsäure und Oleïnschwefelsäure bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt, und sie in dieser Hitze einige wenige Minuten lang erhält. Auch diese scheiden sich wie Fett ab, und können durch Pressen von einander getrennt werden. Diese Säuren hat Fremy Hydromargarinsäure und Hydrooleïnsäure genannt.

Die *Hydromargarinsäure* bleibt beim Pressen zurück, und muss durch einigemal wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Sie krystallisirt in länglichen weissen Warzen. Erstarrt bei  $+60^{\circ}$  zu einer undurchscheinenden, krystallinischen Masse. Von Wasser wird sie nicht, aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Diese Säure besteht in ihren Salzen aus:

*Hydromargarinsäure.*

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,14	70	75,140
Wasserstoff . . .	12,80	140	12,245
Sauerstoff . . . .	12,06	9	12,615.

Atomgewicht = 7134,23. Die krystallisirte Säure ist  $C^{70}H^{140}O^9 + H$ .

Wird die Hydromargarinsäure der trocknen Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich, indem Wasser und reine wasserhaltige Metamar-

garinsäure übergehen; daher ihr Name, weil sie aus Wasser und Metamargarinsäure gebildet wird. Das hydromargarinsaure Kali wird nur neutral erhalten. Es wird leichter von Wasser als von Alkohol aufgelöst, und krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Massen. Durch Gegenwart von überschüssigem Kali wird es in Wasser leicht löslicher, ein basisches Salz kann jedoch nicht hervorgebracht werden. Die Salze mit Natron und Ammoniak krystallisiren aus Alkohol leicht und bilden Körner. Die übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol.

Hydroolein-  
säure.

Wird die *Hydrooleinsäure*, oder der ausgepresste Theil der beim Kochen gefällten Fettsäure, einige Grade unter 0° kalt erhalten, so scheidet sich alle Hydromargarinsäure daraus ab, woraus sie rein zurückbleibt. Sie bildet eine klare, was in's Gelbe sich ziehende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch; ist unlöslich in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol in allen Verhältnissen. Die Salzen besteht sie aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,33	70	75,12
Wasserstoff . . .	11,86	128	11,3
Sauerstoff . . . .	12,8	9	12,8

Atomgewicht = 7059,38. In flüssigem Zustande besteht sie aus:  $C^{70}H^{128}O^9 + H$ . Auch diese Säure besteht also aus 1 Atom Wasser mit 1 Atom Metaoleinsäure, aber sie verwandelt sich bei der trocknen Destillation, wie wir weiter unten sehen werden, nicht in Wasser und Metaoleinsäure. Die Hydrooleinsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze. Die mit Alkalien sind syrupsartig, die übrigen unlöslich.

In Rücksicht auf die Verbindungen dieser Säuren mit Schwefelsäure hat F r e m y deren völlige Untersuchung noch nicht beendet; so viel scheint aber aus seinen Versuchen hervorzugehen, dass alle jetzt erwähnten Säuren mit Schwefelsäure eigenthümliche Säuren bilden. Die wasserfreie Metaoleinsäure verbindet sich mit 1 Atom Schwefelsäure, und davon wird 1 Atom Baryterde gesättigt. Weiter unten komme ich wieder auf die Destillationsproducte der Hydrooleinsäure zurück.

Mulder \*) hat über die Zusammensetzung des Zimmtöls eine Untersuchung angestellt, und dabei darzulegen gesucht, dass Dumas und Peligot (Jahresb. 1836 S. 307) zu unrichtigen Resultaten gekommen seien. Mulder hat nur echte, unvermischte Oele anzuwenden gesucht, die grösstentheils von ihm selbst bereitet waren. Folgendes ist das Resultat von Mulder's Analysen, zusammengestellt mit dem von Blanchett und Sell, so wie mit dem von Dumas und Peligot:

*Flüchtige  
Oele.  
Zimmtöl.*

	D. P.	Atome	B. n. S.	Oel von Cinn. ceyl.
Kohlenstoff . .	81,3	18	81,44	81,990
Wasserstoff . .	6,1	16	7,68	7,036
Sauerstoff . .	12,6	2	10,88	10,974
	Oel von Ost. Ind. Comp.	Javanisches Zimmtöl	Chinesisches Zimmtöl	
	82,080	82,229	81,523	
	7,480	7,329	7,134	
	10,440	10,442	11,343.	
	Oel von Flor. cassiae	Oel von Cort. cassiae	Atome	Berechnet
Kohlenst. .	82,072	81,648	20	81,92
Wasserst. .	7,107	7,393	22	7,36
Sauerst. . .	10,821	10,459	2	10,72.

\*) Sein Nat. en Scheik. Archief, 1836, 2. 151.



serstoffgas-Entwicklung findet dagegen mit trockenem Kalihydrat statt, und die Masse wird bei der Destillation sogar verkohlt, wobei viel Oel verloren geht. Wird das Oel mehrere Male nacheinander über neues, aber weniger stark concentrirtes Kalihydrat destillirt, so vermindert es sich fortwährend und verändert sich bei jeder Destillation in seiner Zusammensetzung, und, was das Kalihydrat aufgenommen hat, ist Benzoëssäure, worin das Zimmtöl auf diese Weise ganz und gar verwandelt werden kann. Hierdurch veranlasst hat es Mulder für wahrscheinlich, dass das Zimmtöl aus 1 Atom Benzoyl und 6 Atomen  $\text{CH}^2$  besteht:

1 Atom Benzoyl. . . . .  $14\text{C} + 10\text{H} + 20$

6 Atome  $\text{CH}^2$  . . . . .  $6\text{C} + 12\text{H}$

---

1 Atom Zimmtöl . .  $20\text{C} + 22\text{H} + 20$ .

Dabei aber dürfte man erwarten, dass bei den Destillationen mit Kalihydrat das Benzoyl am Ende verschwinden müsste mit Hinterlassung dieser anderen Verbindung von  $\text{CH}^2$ , so dass also doch vielleicht diese Ansicht von der Zusammensetzung des Zimmtöls nicht die richtige ist.

Bitter-  
mandelöl mit  
Chlor.

Liebig\*) hat einen Körper analysirt, welcher von Winckler auf die Weise erhalten worden war, dass er Chlorgas in Bittermandelöl geleitet hatte, bis sich die Masse stark erhitzte, und grünlich gelb gefärbt und stark nach Chlor riechend wurde. Darauf wurde sie sich selbst überlassen, wobei sie allmählig ihre Farbe und den Geruch nach Chlor verlor, anfang Krystalle abzusetzen und sich nach 24 Stunden in eine krystallinische Masse verwandelte, woraus Aether eine Portion Oel auszog.

---

\*) Ann. der Pharm. XVIII, 324. XIX, 289.

Entwickelung eines blendend weissen krystallini-  
 schen Pulvers. Liebig hat diesen Körper auf  
 dieselbe Weise aus *Oleum Laurocerasi* bereitet  
 und auch diesen analysirt. Ueber die Eigenschaf-  
 ten desselben ist nichts angegeben worden. Dieser  
 Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

**Gefunden**

	Ol Laurocerasi	Ol Amygdal. amar.	Atome	Berechnet	
Kohlenstoff	76,33	75,954	75,623	42	75,81
Wasserstoff	5,64	5,687	5,542	36	5,90
Sauerstoff	18,03	18,358	18,834	8	18,89

Liebig hält es für wahrscheinlich, dass er  
 bestehe aus:

Atom wasserhaltiger Ben-

zoësäure . . . . . =  $14C + 12H + 4O$

Atomen Benzoylwasser-

stoff . . . . . =  $28C + 24H + 4O$   
 $= 42C + 36H + 8O$

Dieses stimmt gewiss vortrefflich mit den re-  
 eliven Proportionen der Bestandtheile überein;  
 lange aber die Benzoësäure darin nicht ausge-  
 schacht werden kann, oder ein anderer Umstand  
 Gegenwart beider Bestandtheile darlegt, muss  
 es nur als eine Wahrscheinlichkeit betrachtet  
 werden, welche jedoch weit grösser wäre, wenn  
 ein nicht wasserhaltige Benzoësäure vorausge-  
 setzt würde. Eine genauere Untersuchung der  
 Eigenschaften dieses Körpers muss uns übrigens  
 lehren, wie er am richtigsten zusammengesetzt  
 betrachtet werden muss.

Laurent \*) hat rectificirtes Bittermandelöl,  
 dessen constanter Kochpunct  $+ 180^{\circ}$  war, 14 Tage

Bitter-  
 mandelöl mit  
 Ammoniak.

\*) Anm. de Ch. et de Phys. LXII, 23.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

lang mit flüssigem kaustischen Ammoniak zusammen stehen gelassen, ohne es damit umzuschütteln. Dann fand sich das Volum des Ammoniaks etwas vermehrt, das des Oels in demselben Grade vermindert, und  $\frac{1}{16}$  von dem Oel in eine krystalline Masse verwandelt. Diese Krystalle wurden an wenigem kalten Aether von anhängendem Oel abgewaschen, darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, welcher ein wenig weisses Pulver zurückliess, und aus dem Alkohol in Octaëdern mit rechteckiger Basis, die bisweilen zu Prismen verlängert waren, erhalten. Diese Krystalle besitzen weder Geschmack noch Geruch, schmelzen bei  $+ 110^\circ$  zu einem ölähnlichen Körper, der nicht völlig wieder erstarrt, süsslich schmeckt, und seinen Eigenschaften nach verändert zu sein scheint. Bei der trocknen Destillation liefern sie ein flüchtiges Öl, ein krystallinisches Sublimat und lassen Kohle zurück. Sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Dieser krystallinische Körper wird durch Chlorwasserstoffsäure in Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt, welches letztere sich mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet. Darnach sieht es aus, als wäre er aus Benzoylwasserstoff und Ammoniak zusammengesetzt; nach Laurent's Analyse ist dies aber nicht der Fall. Durch Kalium wird er in eine rothe, schmelzbare Substanz zersetzt, Kalihydrat greift ihn aber nicht an. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	84,405	14,21	84,75
Wasserstoff . . . .	6,383	12,18	5,94
Stickstoff . . . . .	9,212	$1\frac{1}{2}$ , 2	9,31

Laurent, in dessen chemischer Philosophie Atomspaltung zulässig ist, gibt dafür die Formel  $C^{14} H^{12} N^{1\frac{1}{3}}$ , und sein Atomgewicht zu 1263,6. Bei der Vergleichung des Resultats der Analyse mit dem der Rechnung ergibt sich die grosse Abweichung von 0,443 von einem Procent Wasserstoff, welches die Analyse mehr gibt als die Berechnung nach der Formel, ohne dass dieses neue Analysen veranlasst hat, um zu entscheiden, ob dieser Fehler in der Formel oder in dem Versuch begründet sei.

Inzwischen enthält dieses Resultat noch einen besonders bemerkenswerthen Umstand: in der neuen Verbindung ist nämlich kein Sauerstoff enthalten. Laurent erklärt die Entstehung dieses Körpers so, dass der Wasserstoff von  $1\frac{1}{2}$  Atom Ammoniak ( $= 4H$ ) sich mit dem Sauerstoff des Benzoylwasserstoffs zu Wasser vereinige, wodurch das Volumen des flüssigen Ammoniaks während der Bildung der Krystalle vermehrt werde, und dann, wenn flüssige Chlorwasserstoffsäure darauf einwirke, das Ammoniak aus dem Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers, und das Benzoyl aus  $C^{14} H^{12}$  mit dem Sauerstoff des Wassers wieder gebildet würden. Laurent nennt diesen Körper *Hydrobenzamid*. Dass dieser Name unpassend ist, sieht man sogleich ein. Setzt man voraus, dass das berechnete Resultat der Analyse das richtigere ist, so könnte die Verbindung aus dem Radical der Benzoëssäure bestehen, verbunden mit einem einfachen Atom Stickstoff, und drei Atome davon verbunden mit 1 Atom Ammoniak. Aber man kann auch annehmen, dass der ganze Stickstoff verbunden sei mit Wasserstoff zu Amid

$= C^{21} H^{14} + NH^2$ , und dass aus 3 Atomen von diesem Amid mit Chlorwasserstoffsäure 2 Atome Salmiak, und 2 Atome Benzoylwasserstoff gebildet würden; mit einem Worte, sie kann auf mancherlei Weise gedreht werden.

#### Porschöl.

Rabenhorst<sup>\*)</sup> hat das flüchtige Oel aus den Blättern des Porschs (*Myrica Gale*) untersucht. Es enthält viel Stearopten, so dass man das Kühlrohr sich erwärmen lassen muss, wenn es nicht erstarren soll; bei der ersten Destillation erhält man inzwischen nicht mehr, als was sich in dem Wasser aufgelöst erhält. Bei der Rectification des Destillats, besonders wenn darüber eine neue Portion Blätter geschieht, bekommt man das Oel abgesetzt. Es ist dunkelgelb, nahe braun, riecht nach Porsch und schmeckt anfangs milde, hinterher aber brennend und zusammenziehend. Bei  $+ 12^\circ$  ist es beinahe erstarrt von auskrystallisirtem Stearopten, wovon es 0,7 enthält. Bei  $+ 17^\circ$  ist sein specif. Gewicht 0,876. In Alkohol ist es schwerlöslich, dem 100 Theile desselben von 0,875 spec. Gewicht bei  $+ 15^\circ$  nur  $2\frac{1}{2}$  Theile auflösen. In Aether ist es leichtlöslich. Mit Jod explodirt es nicht, sondern löst sich darin mit olivengrüner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Das gemischte Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus 81,75 Kohlenstoff, 3,00 Wasserstoff und 18,005 Sauerstoff. 24 Pfund Blätter lieferten 42 Gran Oel.

#### Abscheidung

Hünefeld<sup>\*)</sup> macht aufmerksam auf die

<sup>\*)</sup> Pharmac. Centralblatt 1836, S. 15.

<sup>\*)</sup> Journ. für pract. Chemie, IX, 241.

enschaft des Kochsalzes, die flüchtigen Oele aus ihren Auflösungen in Wasser abzuscheiden, so dass man, wenn das Wasser nicht besonders als solches angewandt werden soll, die erhaltene Quantität Oel bedeutend dadurch vermehren kann, dass man Kochsalz in dem destillirten Wasser auflöst.

der flüchtigen Oele aus Wasser.

Jacobi und Vanni \*) haben eine fabrikmässige Ausziehung des Indigo's aus blauen Tuchlappen eingerichtet. Sie lösen diese in kaustischem Kali auf, welches den Indigo ungelöst lässt, filtriren die Lösung durch Hutfilz, mit der rauhen Seite nach Innen, worauf der Indigo zurückbleibt, und davon abgespült, gewaschen und wieder angewandt werden kann. Die Kalilauge wird zu einer Art schlechter, aber anwendbarer Seife eingekocht.

Farbstoffe.  
Indigo.

Clamor Marquart \*\*) hat gezeigt, dass die Blumen der Orchideen Indigo im reducirten Zustande enthalten; der davon ausgepresste Saft wird an der Luft zuerst grün, und lässt darauf ein dunkelblaues Pulver fallen, welches Indigo ist.

Dumas \*\*\*) hat über die Zusammensetzung des Indigo's und dessen Verhalten zur Schwefelsäure und Salpetersäure neue Versuche angestellt. In Betreff der Zusammensetzung gibt er an, dass seine neuen Analysen seine früheren Angaben bestätigen, nemlich 73,0 Kohlenstoff, 4,0 Wasserstoff, 10,8 Stickstoff und 12,2 Sauerstoff; dass er aber die damals aus seinen Versuchen abgeleitete ato-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 135.

\*\*) Buchner's Rep. Z. R. VII, I.

\*\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 265.

mistische Zusammensetzung, nämlich  $22\frac{1}{2}\text{C} + 16\frac{1}{2}\text{H} + 3\text{N} + 3\text{O}$ , unrichtig gefunden habe. Zu dem halben Atom Kohlenstoff, welches a priori unrichtig vorausgesagt werden konnte, hat er noch  $1\frac{1}{2}$  Atom Kohlenstoff hinzugefügt, und das Atom des Indigo's ergab sich nur  $\frac{2}{3}$  so gross, als vorher angegeben wurde. Vergleicht man hier seine früheren Analysen (Jahresb. 1835. S. 31) so erhält man

	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff . . . . .	72,80	16	73,56
Wasserstoff . . . . .	4,04	10	3,75
Stickstoff . . . . .	10,80	2	10,64
Sauerstoff . . . . .	12,36	2	12,03

Indigschwefelsäure.

Man findet, dass der Kohlenstoffgehalt dem Versuch noch nahe um  $\frac{1}{4}$  Procent zu niedrig ausgefallen ist. Das Atomgewicht hat er nach der Zusammensetzung der Indigschwefelsäure bestimmt, in welcher er den Indigo ohne Veränderung seiner Zusammensetzung enthalten annimmt. Die Indigschwefelsäure fand er zusammengesetzt aus 1 Atom Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure  $= \text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^2 = 2\text{S}$ , und ihre Sättigungscapacität entspricht der Hälfte der darin vorhandenen Schwefelsäure. Die Zusammensetzung des Kalisalzes kann dann mit  $\text{KS} + \text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^2$  ausgedrückt werden. Demgemäss betrachtet er das Indigschwefelsäure mit der Weinschwefelsäure analog zusammengesetzt, welche eigentlich ein zweifach-schwefelsaures Salz von einem Basen analogen Körper, vom Aethyloxyd, ist. Kraft dieses betrachtet er den Indigo mit Alkohol analog, wozu auch dessen Gehalt von 2 Atomen

Sauerstoff passt; um aber die Analogie mit der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol vollkommen zu machen, müssten 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff von dem Indigo weggehen, was jedoch bis jetzt durch seine Versuche nicht entschieden ist, und was er also in Frage gestellt lässt. Detaillirte Angaben sind nicht mitgetheilt worden; aber er führt an, dass die Analyse des Kalisalzes mit dem Verluste von 1 Atom Wasser übereinzustimmen schiene, während dagegen das Baryterdesalz der Ansicht entspräche, dass kein Wasser abgeschieden worden sei. Man versteht nicht recht diese Angaben. Die Analyse des Kalisalzes ist nicht so schwer mit völliger Genauigkeit zu bewerkstelligen, dass die Resultate nicht einander gleich werden sollten, und fehlt darin, nach der oben angegebenen Formel, 1 Atom Wasser, so ist die Sache entschieden, und das Barytsalz enthält 1 Atom Krystallwasser zurück. Inzwischen schiebt Dumas die Schuld auf die Schwierigkeit der Abscheidung von Crum's Phoenicinschwefelsäure, die er *Acide sulfopurpurique* nennt, und die er aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure bestehend betrachtet, welche zusammen durch 1 Atom Kali gesättigt werden. Die französische Benennung der Indigschwefelsäure ändert Dumas in *Acide sulf-indylique* um. Im Uebrigen hat er den beiden blauen Säuren, welche ich neben der Phoenicinschwefelsäure beschrieben habe, keine Aufmerksamkeit geschenkt, und scheint auf meine, in meinem Lehrbuche der Chemie detaillirte Versuche hierüber so wenig Rücksicht genommen zu haben, dass er äussert: „quoique M. Berzelius ait re-

Phoenicin-  
schwefel-  
säure.



gardé ces sels comme étant des laques — il était permis de s'en former une autre idée.“

In Betreff der Säuren, welche aus unorganischen (oder bisweilen organischen) Säuren und einem organischen oxydirten oder nicht oxydirten Körper gebildet werden, bin auch ich mit Untersuchungen beschäftigt gewesen, die noch nicht beendet sind, die aber darzulegen scheinen, dass diese Säuren von zweierlei Art sind. — Für die eine ist die Weinschwefelsäure der Prototyp. Sie besteht aus einer Säure, die zu einem sauren Salze mit einem organischen Oxyde von basischer Art verbunden ist, welches mit anderen Basen Doppelsalze bildet, und welches durch stärkere im Ueberschuss angewandte Basen von der Säure geschieden werden kann. Diese Klasse von Säuren sättigt nur halb so viel Basis, wie die darin enthaltene Säure allein sättigen würde, aus dem Grunde, weil die andere Hälfte bereits gesättigt ist. Von Säuren dieser Art sind bis jetzt keine sauren und basischen Salze bekannt geworden. Für die andere Art dieser Säuren ist die Benzoeschwefelsäure der Prototyp. In dieser behält die Säure ihre Sättigungscapacität, weil der damit verbundene Körper nicht als Basis darin enthalten ist, und durch keinen Ueberschuss einer Basis daraus abgeschieden werden kann. Diese können saure und basische Salze bilden. Der Hauptcharacter ist hier, dass die Säure ihre Sättigungscapacität behält, und dass der organische Körper durch Basen nicht abgeschieden wird. Mitscherlich's Sulfobenzidschwefelsäure, welche auch Benzidunterschweifelsäure sein kann, gehört zu dieser Klasse, weil sie genau die Menge von

**Basis** sättigt, welche der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Liebig hat gezeigt, dass die Isäthionsäure aller Wahrscheinlichkeit nach **Unterschweifelsäure** enthält. Dann gehört sie auch hierher. Das Unwahrscheinliche, dass ihr Barytsalz 1 Atom Wasser enthalten soll, welches bei  $+ 300^{\circ}$  sich nicht abscheiden lasse, fällt weg, wenn sie aus 1 Atom Aethylsuperoxyd ( $C^4 H^{10} O^2$ ) und 1 Atom Unterschweifelsäure zusammengesetzt betrachtet wird  $= C^4 H^{10} O^2 + \ddot{S}$ . Dass der organische Körper darin nicht Basis ist, ist leicht daran zu erkennen, dass er durch Alkali nicht abgeschieden werden kann. Die Naphthalinschweifelsäure gehört auch hierher. Sie enthält nach meinen Versuchen, die ich weiter unten ausführlich beschreiben werde, 1 Doppelatom Naphthalin und 1 Atom Unterschweifelsäure, und kann saure und basische Salze bilden. Bei der Bildung dieser Klasse von Säuren entstehen gewöhnlich mehr als eine solche Säure. Ich habe aus dem Salz, welches bis jetzt für naphthalinschweifelsaure Baryterde gehalten wurde, ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts von einem anderen Salz abgeschieden, welches aus  $Ba\ddot{S} + C^{11} H^9 O$  zu bestehen scheint. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die Indigschweifelsäuren zu dieser Klasse von Säuren gehören, und ist dieses der Fall, so müssen die von Dumas angeführten Resultate bedeutende Modificationen erleiden.

Dumas behauptet, reducirten Indigo analysirt zu haben, welcher nichts anderes sein soll, als eine Verbindung von 1 Atom Indigo und 2 Atomen Wasserstoff  $= C^{16} H^{10} N^2 O^2 + H$ . Die

Einzelheiten der Versuche, z. B. wie es glückte, den reducirten Indigo zu trocknen und zur Verbrennung zu wägen, sind nicht angeführt worden.

Indigsäure.

Die sogenannte Indigsäure, deren von mir gegebenen Namen *Acide nitranilique* (Indigsalpetersäure) er in *Acide anilique* ändert, weil er glaubt, dass die Detonation ihrer Salze keinen Beweis für die Gegenwart von Salpetersäure oder salpitriger Säure abgebe, bestehe aus  $C^{14} H^8 N^2 O^4$  ohne Wasser, und verbinde sich nach dieser Atomzahl mit Silberoxyd, Ammoniumoxyd und anderen Basen.

Kohlenstickstoffsäure.

Die sogenannte Kohlenstickstoffsäure, deren von mir gegebenen Namen *Acide nitropicrique* (Pikrinsalpetersäure), er in *Acide picrique* ändert, enthalte, wie er glaubt, ein Oxyd des Stickstoffs; er will sich aber nicht näher darüber äussern, um erst weitere Erfahrungen abzuwarten. Sie bestehe aus  $C^{12} H^4 N^6 O^{13}$ , und verbinde sich nach dieser Atomzahl mit Basen.

Blaue Farbe der Blumen.

Hünefeld \*) hat eine Abhandlung mitgetheilt, die er einen Beitrag zur Chemie der Metamorphose der Pflanzenfarben nennt, und worin er von einem hohen naturphilosophischen Standpunkte mit einer dazu passenden Sprache ausgeht. „Das Seyn ist das Zeitlichfixirte, und diese Fixationen, die wesentlich auch zu jedem Organischen gehören, kommen vorzüglich durch den Chemismus der Natur zu stande, der im wesentlichen das Indifferenzierungsstreben heterogener ponderabler Substanzen ist u. s. w., u. s. w.“ Diese stattliche, erhabene, gedankenarme Sprache, vergleichbar

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 217.

den mit Farben schimmernden, aber leeren Seifenblasen, hat immer den grossen Vortheil, tief und bedeutend demjenigen zu erscheinen, welcher nichts davon versteht, und für andere wird es nicht geschrieben, und macht ausserdem die einfache Darstellung von einer Naturwahrheit so platt daneben, so dass sie stets vortrefflich passt, wenn man Mangel an der letzteren Art hat; in Betreff dessen, was davon in Hünefeld's Arbeit enthalten ist, muss ich den Leser auf diese verweisen.

Nees v. Esenbeck d. J.\*) hatte die Oscillatorien sammeln lassen, welche in dem warmen Wasser zu Aachen und Burtscheid hervorgebracht werden. Sie blieben einige Zeit in dem mitgesandten Mineralwasser in einer verschlossenen Flasche stehen, wobei sich die Flüssigkeit bei Refraction schön blau, und bei Reflection blutroth färbte. Beim Oeffnen des Korks fand sich die Masse in stinkende Fäulniss übergegangen. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und neues reines Wasser auf die Oscillatorien gegeben. Nach 24 Stunden besass dieses eine gleich schöne Farbe, und 8 verschiedene Wasserportionen konnten auf diese Weise gefärbt werden. Die letzten waren ohne Geruch. Der darin aufgelöste Farbstoff wurde durch Alkohol in purpurrothen Flocken gefällt. Durch salpetersaures Silberoxyd entstand ein brauner, durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein violetter Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd fällte weiss; schwefelsaures Kupferoxyd gab einen geringen, himmelblauen Niederschlag. Alaun und kohlsaures Kali einen weissen, in's Violette sich

Blaue und  
rothe Farbe  
der Oscilla-  
torien.

---

\*) Ann. der Pharm. XVII, 75.

ziehenden, und Galläpfelinfusion einen dunkelblauen Niederschlag. Mit *Oscillatoria nigra* konnte derselbe Farbstoff während der Fäulniss hervorgebracht werden. Aber es glückte nicht mit *Zygnema*, *Sphaeroeoccus*, *Palmella* u. dgl., und scheint also eine Eigenschaft zu sein, die den Oscillatorien angehört. Bekanntlich hat Vauquelin in dem Wasser von Vichy eine Substanz gefunden, welche die eben angeführten Eigenschaften besass, und welche sicher nichts anderes gewesen ist, als das Product der Fäulniss der Oscillatorien.

Herbst-  
Farben der  
Blätter.

Ueber die Farbe der Blätter im Herbst habe ich einige Versuche angestellt. Macaire-Prinsep stellte die Meinung auf, dass die gelbe und rothe Farbe des Laubes im Herbst nichts anderes sei, als eine Modification ihres grünen Farbstoffs, welcher durch den Einfluss von Säuren und Alkalien bald gelb, grün oder roth werde. Den angeblichen Farbstoff nannte er Chromül. Meine Versuche zeigen, dass Macaire-Prinsep's Resultate unrichtig sind. Die gelbe Herbstfarbe ist ganz sieher ein Product von verändertem Blattgrün, wiewohl sie sich nicht wieder in Grün zu führen lässt. Sie ist ein dunkelgelbes, schmieriges Fett, ein Mittelding zwischen Harz und Fett, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, verseifbar, und in seinen Auflösungen durch Licht leicht zu bleichen. Die rothe Farbe ist von ganz anderer Art. Sie gehört zu denselben Pflanzenfarben, wie die der rothen Beeren, ist löslich in Wasser und Alkohol, extractartig, wird durch Alkalien grün, aber nicht blau, und dieser Umstand zeigt, von welcher Seite Macaire-Prinsep irre geführt worden ist. Er hatte nemlich

gesehen, dass die rothen Blätter durch Alkali wieder grün wurden, und glaubte, dass er dabei das Blattgrün wieder hergestellt habe.

Mulder\*) hat das Thein, einen krystallinischen Körper, welchen Oudry im Thee gefunden hat, untersucht und analysirt. Nach Mulder wird es am besten auf folgende Weise erhalten: Man kocht den Thee mit Wasser und Talkerde, wodurch die Gerbsäure des Thees mit der Talkerde sich zu einem basischen, in Wasser unlöslichen Salz verbindet. Das Decoct wird filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das mit Krystallen untermischte Extract wird mit Aether ausgezogen, welcher das Thein auflöst und beim Verdunsten in farblosen Krystallen absetzt. Aus Alkohol und Aether krystallisirt es in Nadeln und ist wasserfrei; beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Wasser schießt es aber in langen sechsseitigen Prismen an, die Wasser enthalten. Die Krystalle sind hart, und, so lange sie noch ganz sind, in Wasser ziemlich langsam auflöslich. 1 Th. Thein bedarf bei  $+12^{\circ},5$  zu seiner Auflösung 93 Th. Wassers, 97 Th. wasserfreien Alkohols, und 194 Th. Aethers. Bei dem Kochpuncte wird es von diesen Flüssigkeiten aber in weit grösserer Menge aufgelöst, und krystallisirt dann beim Erkalten wieder aus. Das Thein besitzt keinen Geruch, schmeckt aber bitter, wiewohl nicht stark. Bei  $+120^{\circ}$  verliert es das Krystallwasser, bei  $+177^{\circ},8$  schmilzt es, und bei  $+184^{\circ},7$  sublimirt es unverändert. Das sublimirte ist nadelförmig. Bei rascher Erhitzung wird es

Thein.

\*) Sein Natur-en Scheikundig Archief, 1835, 319. 1836, 118.

theilweise zersetzt. In offener Luft verbrennt es mit Flamme ohne Rückstand. Bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak haltige Producte. Das Thein hat keine Charactere einer eigentlichen Salzbasis: es bläuet geröthetes Lackmuspapier nicht, neutralisirt keine Säure, krystallisirt aus sauren Auflösungen vollkommen frei von Säure, und Säuren scheinen seine Löslichkeit in Wasser nicht bedeutend zu vermehren. Von Chlor wird es nicht angegriffen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt und mit brauner Farbe aufgelöst. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung auf, und bildet damit in der Wärme keine Oxalsäure. Dagegen saugt das Thein trocknes Chlorwasserstoffsäuregas ein. 100 Th. Thein nehmen 31,3 bis 35,49 Chlorwasserstoffsäuregas auf; aber dieses wird nur lose davon gebunden, und kann grösstentheils durch Verdunsten in einem Strom von wasserfreier Luft wieder abgeschieden werden. Wird die saure Verbindung in Wasser gelöst, so krystallisirt daraus säurefreies Thein. Gerbsäure fällt das Thein reichlich. Die Verbindung ist weiss, und in Alkohol, so wie auch in kochendem Wasser löslich. Natürlich gebildet ist sie in dem Theewasser enthalten, löslich in dem heissen Wasser, aber niederfallend beim Erkalten.

Malder analysirte das Thein durch Verbrennung, und fand es mit dem Caffein so nahe übereinstimmend zusammengesetzt, dass ich zur Vergleichung die Zusammensetzung des letzteren hinzufügen will:

## Caffein

	Gefunden	Atome	Berechnet	Atome	Proc.	
Kohlenstoff	49,25	50,187	18	50,53	8	49,79
Wasserstoff	6,36	5,486	24	5,50	10	5,08
Stickstoff	26,12	28,520	9	29,26	4	28,83
Sauerstoff	18,27	15,807	4	14,71	2	16,30

Atomgewicht = 2722,283. Hiermit stimmt das Mittel der Resultate der Verbindung des Theïns mit Chlorwasserstoffsäuregas ziemlich wohl überein, wenn man annimmt, dass diese Verbindung aus 1 Atom Theïn und 2 Doppelatomen Chlorwasserstoffsäure bestanden hat. 100 Theile Theïn, welches aus Wasser krystallisirt ist, verlieren beim Trocknen bei + 120° 7,25 bis 7,44 Procent Wasser, oder gegen 100 Theile wasserfreien Theïns 8,038, dessen Sauerstoff ein wenig mehr, als die Hälfte des Sauerstoffs des Theïns beträgt. Es ist wahrscheinlich, dass in dem analytischen Resultate ein Fehler liegt, da die Atomzahl 9 für den Stickstoff nicht zu den wahrscheinlicheren gehört, und es offenbar ist, dass die Zusammensetzungsform des Caffeïns besser zu der Analyse des Theïns passt, als die für das Theïn gegebene. Das Atomgewicht des Caffeïns ist 1297,974, und passt recht wohl zu den aufgenommenen Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Vielleicht liegt ihr einziger Unterschied in 1 oder 2 Atomen Wasserstoff mehr in dem Radicale des Theïns.

Wiggers \*) hat aus dem Quassienholze eine bittere, krystallisirende Substanz ausgezogen, die er *Quassit* nennt. Mit der Endigung *it* will er bezeichnen, dass sie nicht basisch ist, was durch

\*) Annal. der Pharm. XXI, 40.

Quassit.



die Endigung *in* angedeutet werden müsse. Sie wird auf folgende Weise erhalten: Geraspelter Quassienholz (er wandte davon 8 Pfund an, und erhielt daraus 1 Drachme Quassit) wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct so weit abgedunstet, dass es nur noch  $\frac{1}{4}$  von dem Gewicht des angewandten Holzes beträgt, dann mit Kalkhydrat vermischt und damit unter öfterem Umschütteln 1 Tag lang in Berührung gelassen. Hierdurch werden Pectin und andere Substanzen ausgefällt. Die filtrirte Lösung schillert von einer kleinen Menge darin enthaltenen Aesculins; sie wird im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 90procentigem Alkohol behandelt, welcher Gummi, Kochsalz, Salpeter u. s. w. ungelöst zurücklässt, und den Quassit, mit Salpeter, Kochsalz und einer extractiven färbenden Substanz auflöst. Der Alkohol wird davon im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand in möglichst wenigem wasserfreien Alkohol aufgelöst und diese Lösung mit reinem Aether vermischt, so lange noch Extractivstoff dadurch ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung wird bis zur Trockne destillirt, und mit dem Rückstande dieselbe Operation so oft wiederholt, als die neue Lösung in wasserfreiem Alkohol durch Aether noch gefällt wird. Die zuletzt erhaltene reine Lösung lässt man über Wasser verdunsten, so erhält man das Quassit krystallisirt. Seine Neigung zum Krystallisiren ist nicht gross, und aus wasserfreiem Alkohol und Aether erhält man ihn nicht krystallisirt. Die Krystalle bilden kleine, wenig glänzende undurchscheinende, weisse Prismen. Nicht kry-

tallisirt bildet er einen durchsichtigen Firniss, welcher von Wasser weiss und undurchsichtig wird durch Entziehung von Alkohol, aber nicht durch chemische Verbindung mit Wasser. Der Quassit ist geruchlos, schmeckt ausserordentlich bitter, ganz so wie das Decoct, schmilzt über  $+ 100^{\circ}$ , und erstarrt wieder zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse. Dabei verliert er 1,75 Procent Feuchtigkeit. Bei der trocknen Destillation wird er zersetzt, in offener Luft kann er entzündet werden und brennt dann. 100 Theile Wasser lösen bei  $+ 12^{\circ}$  nur 0,45 Quassit auf, aber dieser ist in seinem unreinen, mit dem Extractivstoff verbundenen Zustande viel leicht löslicher. In Alkohol ist er leichtlöslich, um so mehr, je stärker derselbe ist. Aus einer concentrirten Auflösung mit Wasser den Quassit, löst ihn aber, in grösserer Menge zugesetzt, wieder auf. Wird die Alkohollösung erhitzt und mit warmem Wasser vermischt, so schiesst der Quassit beim Erkalten heraus an. Von Aether wird er, aber wenig, gelöst. Er besitzt keine Eigenschaften einer Pflanzenbase, wird aus Wasser nicht gefällt oder verändert durch Chlor, Jod, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, Eisenoxydsalze, Quecksilberchlorid. Säuren und Alkalien vermehren seine Löslichkeit in Wasser etwas, verbinden sich aber leicht damit. Kalte und concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Quassit in Menge auf. Durch Wasser wird er daraus gefällt. In der Wärme zerstören sie ihn. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff . .	66,772	20	66,912
Wasserstoff . .	6,905	25	6,827
Sauerstoff . .	25,323	6	26,261.

**Phillyrin.**

Ein Ungenannter \*) hat eine bittere Pflanzensubstanz, die 1825 von Carbonieri gegen intermittirende Fieber als Surrogat für schwefelsaures Chinin angegeben wurde, untersucht. Diese Substanz setzte sich aus dem Decoct der Rinde von *Phillyrea media*, einer Pflanze aus dem südlichen Europa, ab, wenn es nach gehöriger Concentrirung ein Paar Wochen lang in Ruhe gelassen wurde. Aus dem, während dieser Zeit abgeschiedenen, Absatz wurde sie mit Alkohol ausgezogen, woraus sie dann in Blättern krystallisirte. Der Ungerannte bereitet sie auf folgende Weise: 20 Pfund trockner und gröblich zerkleinerter Rinde werden 2 Stunden lang mit 120 Pfund Wasser ausgekocht, das Decoct abgegossen, und die Rinde auf's Neue mit 60 Pfund Wasser gekocht. Die vereinigten Decocte werden filtrirt, bis auf 80 Pfund verdunstet, durch Eiweiss geklärt, mit Kalkmilch vermischt, bis alle freie Säure darin gesättigt ist und die Flüssigkeit freie Kalkerde aufgelöst enthält, und darauf unfiltrirt 3 Wochen oder 1 Monat lang stehen gelassen. Das Abgesetzte wird abfiltrirt und gepresst. Der Rückstand ist schwarzgrün; er wird getrocknet, zum feinen Pulver zerrieben, anfangs mit 3, und darauf mit 1½ Pfund Alkohol ausgekocht, der Rückstand mit warmem Alkohol gewaschen, die klare Lösung 24 Stunden lang mit thierischer Kohle digerirt, filtrirt, auf  $\frac{2}{3}$  abdestillirt.

---

\*) Buchner's Repert. Z. R. VIII. 323.

irt, der Rückstand mit 6 Pfund Wasser vermischt, dann der Alkohol gänzlich abdestillirt, und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen. Dann krystallisirt die bittere Substanz in glänzenden Blättern, die gesammelt und getrocknet werden. Sie bilden eine zusammenhängende, farblose, silberglänzende Masse, welche 7 bis 8 Unzen wiegt. Diese Substanz hat den Namen *Phillyrin* erhalten. Sie ist geruchlos und anfänglich geschmacklos, schmeckt aber darauf bitter. Sie wird wenig von kaltem, aber mehr von warmem Wasser gelöst. Ihre Krystalle werden am schönsten, wenn 1 Theil Phillyrin in 40 Theilen kochenden Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, mehr in warmem als kaltem, aber in Aether weniger leicht als in Alkohol. In fetten und flüchtigen Oelen ist sie nicht löslich. Verdünnte Säuren lösen nicht mehr davon, als Wasser. Verdünnte Alkalien verhalten sich auch so. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, und zersetzt sie. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben harzähnlichen Körper, bildet damit aber keine Oxalsäure. Sie ist also dem Salicin nahe verwandt.\*

Herberger\*) hat das Cetrarin einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, wozu er durch Rigatelli's fabrikmässige Bereitung desselben (Jahresb. 1837, S. 287) und Ausbieten als überheilendes Mittel veranlasst wurde. Herberger bereitet das Cetrarin auf folgende Weise: Das isländische Moos wird mit Alkohol ausgekocht, so dass dieser gesättigt wird, und die klare

Cetrarin.

\*) Buchn. Repert. Z. R. V, 361. VI, 273. VII, 271.

Lösung grösstentheils abdestillirt. Beim Erkalten setzt sich das Cetrarin aus dem in der Retorte Zurückbleibenden in Körnern ab. Diese Körner werden gesammelt und die Mutterlauge davon ausgepresst. Darauf werden sie mit Aether behandelt, welcher Blattgrün auszieht, aber ein wenig Cetrarin auflöst. Das ungelöste Cetrarin ist nun weiss und sehr locker. Im Grossen kann man sich eines Alkohols von 0,833 in einem Extractions - Apparate bedienen. Das, was vom Cetrarin in Alkohol oder Aether auflöst, setzt sich bei starker Abkühlung wieder ab. Zum medicinischen Bedarf bereitet Herberger das Cetrarin im Grossen auf folgende Weise. Das Moos wird zum gröblichen Pulver zerstoßen und dieses mit der 4fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,833 gekocht. Wenn die Flüssigkeit auf  $+ 40^{\circ}$  erkaltet ist, wird der Alkohol abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst. Die Flüssigkeit wird dann mit 3 Drachmen Chlorwasserstoffsäure, die vorher ein wenig verdünnt ist, vermischt, darauf ihr  $4\frac{1}{2}$ faches Volumen kalten Wassers zugesetzt, und 12 Stunden absetzen gelassen, wobei das Cetrarin mit Blattgrün niederfällt, welches mit ein wenig Aether behandelt wird. Der weisse ungelöste Rückstand wird in der 200fachen Gewichtsmenge kochenden wasserfreien Alkohols aufgelöst, aus dessen Lösung er sich beim Erkalten in dendritisch zusammengewachsenen Körnern wieder absetzt. Je besser der Alkohol abgekühlt wird, desto weniger bleibt in der Lösung davon zurück. Aber auch das, was in der Lösung zurückbleibt, wird erhalten, wenn man daraus den Alkohol abdestillirt.

Das Cetrarin bildet in diesem Zustand ein feines, leichtes, weisses Mehl, welches aus runden, nicht krystallinischen, stark abfärbenden Körnern besteht. Bei  $+ 120^{\circ}$  wird es braun ohne zu schmelzen; bei höherer Temperatur wird es halb flüssig, bläht sich auf, und gibt bei der trocknen Destillation ein butterähnliches Brenzöl, und eine Flüssigkeit, die nicht Ammoniak enthält. Kaltes oder kochendes Wasser löst etwa nur 2 zehntausendtheile seines Gewichts auf. Kochender, absoluter Alkohol löst 1,7 Procent auf, und hält beim Erkalten bis zu  $+ 14^{\circ}$  nur 0,28 Procent aufgelöst zurück. Aether löst bei  $+ 15^{\circ}$  etwa 0,93 Procent seines Gewichts auf und beim Kochen 1,93 von 1 Procent. Chlor, Jod und Brom wirken in wasserfreier Form nicht darauf. Das Cetrarin ist nicht alkalisch. Säuren vermindern seine Löslichkeit in den Lösungsmitteln, concentrirte Säuren zerstören es. Wird das Cetrarin lange mit Wasser gekocht, so wird sowohl das aufgelöste, wie das nicht gelöste verändert; es färbt sich gelb und braun, und bildet Extractabsatz. Alkalien beschleunigen seine Veränderung, so dass das Cetrarin durch sie unter dem Einfluss der Luft schnell zerstört wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt das Cetrarin dunkelblau, ohne viel davon aufzulösen. Verdünnte Säure bewirkt beim Kochen dieselbe Farben-Veränderung. Im Betreff der übrigen von Herberger beobachteten Thatsachen muss ich auf seine ausführliche Arbeit hinweisen.

Quevenne\*) hat die Wurzel von Polygala

Senegin.

\*) Journ. de Pharm. XXII, 449.

virginiana untersucht und die bittere Substanz derselben in einer reineren Form, als sie bis dahin erhalten worden war, beschrieben. Er nennt sie, ungeeignet genug, *Acide polygalique*. Sie steht mit der Stärke und dem Gummi auf einem gleichen Grade der sauren Eigenschaften. Er bereitet das Senegin aus der Wurzel auf folgende Weise: Die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct durch Verdunstung concentrirt, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, von überschüssigen Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, zu Extractdicke verdunstet, und dieses mit Alkohol behandelt, wobei Gummi und ein Kalksalz mit einer Pflanzensäure ungelöst zurückbleiben. Dann wird der Alkohol wieder abdestillirt, der braune, extractähnliche Rückstand mit Aether behandelt, welcher eine braune, bittere Substanz auszieht. Der Rückstand ist gelb; er wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei scheidet sich ein wenig schwer ab, wenn nicht die Masse nach der Zersetzung eine Weile erhitzt wird. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Auch wird das auf dem Filtrum gebliebene Schwefelblei getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Aus diesen gesättigten Auflösungen fällt das Senegin als ein weisses Pulver nieder. Ist es nicht farblos, so digerirt man seine Lösung in Alkohol mit Thierkohle. Wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt, so erhält man aus dem Rückstand beim Erkalten noch mehr Senegin.

In diesem Zustande ist das Senegin weiss,

pulverförmig, geruchlos, schmeckt anfangs unbe-  
 deutend, dann aber scharf und das eigene Gefühl  
 im Schlunde hervorbringend, welches dem Senega-  
 lecoct so eigenthümlich ist. In der Nase bewirkt  
 sein Staub Niesen. An der Luft wird es nicht  
 verändert. Es erträgt  $+ 200^{\circ}$ , ohne dass es an-  
 fängt, zersetzt zu werden. Bei der trocknen De-  
 stillation liefert es kein Ammoniak. In kaltem  
 Wasser löst es sich sehr langsam, schneller in  
 kochendem. Die Lösung röthet schwach das  
 Lackmuspapier; und es ist unentschieden, ob dies  
 nicht von einer fremden Säure herrührt. Sie  
 schäumt beim Umschütteln und hinterlässt das  
 Senegin beim Abdunsten in Blättern ohne Zeichen  
 von Krystallisation. Seine Lösung im Wasser ist  
 nicht dem Verderben unterworfen und hinterlässt  
 nach freiwilliger Verdunstung das Senegin wieder  
 farblos zurück. Alkohol löst es auch auf. Aus  
 einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alko-  
 hol fällt es pulverförmig beim Erkalten nieder.  
 In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es un-  
 löslich. Mit Alkalien und Salzbasen im Allgemei-  
 nen verbindet es sich, wobei seine Farbe in Grün  
 übergeht. Mit den alkalischen Erden bildet es  
 unlösliche basische Verbindungen, die ausgefällt  
 werden können. Die Verbindungen des Senegins  
 mit Alkali fällen die meisten Metallsalze, aus-  
 genommen die von Platin, Gold, Antimon und Queck-  
 silberchlorid. Von Schwefelsäure wird das Sene-  
 gin geröthet, darauf allmählig mit rother Farbe  
 aufgelöst, die durchs Violette ins Farblose über-  
 geht. Was dabei aus dem Senegin gebildet wird,  
 ist nicht untersucht. Mit Salpetersäure liefert es  
 Oxalsäure und eine gelbe bittere Substanz. Seine



Verbindungen mit Alkalien trocknen zu durchscheinenden firnissähnlichen Körpern ein.

**Melampyrin.**

Hünefeld<sup>\*)</sup> hat eine krystallisirende Substanz in *Melampyrum nemorosum* gefunden, die er *Melampyrin* nennt. Die Pflanze wird im Anfange des Blühens getrocknet; dann daraus ein Wasserextract bereitet, und dieses zur Consistenz von dünnem Honig verdunstet, woraus sich nach einiger Zeit das Melampyrin absetzt. Die Masse wird mit Wasser angerührt, von den Krystallen abgegossen, mit Bleiessig gefällt und vom Niederschlage abfiltrirt; die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder filtrirt, mit wohl ausgebrannter Kohle behandelt, wieder verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt, wobei viel Melampyrin erhalten wird. Es krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen, rhombischen Prismen, ist geruchlos und beinahe ohne Geschmack, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, um so mehr, je stärker derselbe ist, unlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Es fällt die Metallsalze nicht, brennt wie Stärke, und gibt bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak.

**Krystallisirte  
Körper aus  
den Blättern  
des Oliven-  
baums.**

Landerer<sup>\*\*)</sup> hat gefunden, dass saures Wasser aus den Blättern des Olivenbaums eine krystallisirende bittere Substanz auszieht, die nach Concentrirung der Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak gefällt werden kann, und dabei grünlich gelb. niederfällt. Löst man sie wieder in Chlorwasserstoffsäure und behandelt die Lösung

<sup>\*)</sup> Journ. für pract. Chemie IX, 47.

<sup>\*\*)</sup> Buchner's Report. Z. R. VII, 205.

mit Thierkohle, so kann sie farblos gefällt werden. Der Niederschlag wird von starkem Alkohol aufgelöst und schießt beim Verdunsten in farblosen Krystallen an, die in Wasser unlöslich sind, und bitter schmecken. Sie werden von verdünnten Säuren aufgelöst, aber man erhält damit keine krystallisirende Verbindungen.

Fauré\*) hat die Guacoblätter analysirt und daraus eine bittere Substanz isolirt, die er *Guacin* genannt hat. Wird das Wasserextract der Blätter mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so liefert dieser nach der Verdunstung das Guacin, welches mit gelblicher Farbe zurückbleibt. Es schmilzt bei  $+100^{\circ}$ , wird nach allen Verhältnissen von Alkohol und Aether gelöst; auch wird es von Wasser gelöst, fällt aber zum Theil aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung beim Erkalten wieder nieder. Die Guacoblätter stammen von einer, botanisch noch nicht bestimmten Pflanze her, die in Mexico wächst, wo man sie für ein Heilmittel der Cholera hält.

Guacin.

Lampadius\*\*) hat eine Torfart von Kleinschirma analysirt, die wegen ihrer Feinheit zu Schlammbädern gebraucht wird. Unter den im Torf bereits entdeckten Bestandtheilen fand er Quellsäure und Quellsatzsäure. Seine Methode, diese auszuziehen, war folgende: 50 Pfund frisch gesammelter Torfmasse wurden mit einer hinreichenden Menge Wassers in einem blanken kupfernen Kessel eine Stunde lang gekocht, dann die Flüssigkeit abfiltrirt und abgedunstet, bis der

Producte  
der freiwilligen Zerstörung von  
Pflanzenstoffen.  
Torf.

\*) Journ. de Pharm. XXII, 291.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 468.

Rückstand Extractconsistenz besass, welcher dann wieder in 10 Pfund Wasser gelöst wurde. Dabei setzte sich Humussäure ab, die durch ein Filtrum abgeschieden wurde. Die durchgegangene Flüssigkeit wurde verdünnt und mit salpetersauren Quecksilberoxyd gefällt, welches einen gelben, etwas ins Braune sich ziehenden Niederschlag gab \*), der nach dem Waschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit filtrirt und eingetrocknet wurde. Dieser Rückstand war hauptsächlich Quellsäure, verunreinigt durch ein wenig Quellsatzsäure und Humus. 100 Theile Torf fand er bestehend aus:

Hellbrauner, faseriger Masse . . . . .	4,39
Quellsaurer und quellsatzsaurer Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd u. Manganoxyd . . . . .	6,02
Humin (nicht saurer Moder) . . . . .	2,01
In Chlorwasserstoffsäure löslichen Erden	1,23
Quellsaurer Kalkerde, in kochendem Wasser löslich . . . . .	1,33
Feinem Granitsand . . . . .	2,12
Wasser . . . . .	82,06
	<hr/> 99,09

Steinkohlen.  
Ursache der  
Coaks-Bil-  
dung.

Lampadius \*\*) hat ferner Steinkohlen untersucht, vorzüglich in Beziehung auf ihr Vermögen, Coaks zu bilden. Dieses beruht auf der Gegenwart eines fossilen Harzes, welches aus den Steinkohlen mit Alkohol oder Aether ausgezogen wer-

\*) Wiewohl ein quellsaures Salz mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag gibt, so hat Lampadius gefunden, dass er durch salpetersaures Quecksilberoxyd erfolgt, wenn dieses vorher wohl mit Oxyd gesättigt ist.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 1.

den kann. Die Kohlen, welche ein solches Harz nicht enthalten, liefern bei der Verkohlung nicht die zusammengebackene und zusammenhängende Kohle, welche die Engländer Coak nennen, und solche Coaks liefernde Steinkohlen geben, nachdem vorher das Harz daraus ausgezogen worden ist, nicht mehr Coaks. Die Ursache der Bildung dieser liegt dann in dem Zusammenhang, welchen die Kohlenmasse dadurch erhält, dass das Harz vor der Verkohlung schmilzt und die Kohlentheile zu einem einzigen Stück zusammenleimt.

Boussingault \*) hat den Bergtheer von Bechelbronn untersucht. Wasserfreier Alkohol zieht daraus eine kleine Portion eines gelben Harzes aus, welches mit dem identisch zu sein scheint, das auf gleiche Weise aus dem Asphalt erhalten wird. Der Bergtheer ist leichtlöslich in Wasser, liefert aber nichts Flüchtiges, wenn er für sich bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt wird; wird er aber mit Wasser destillirt, so gibt er ein flüchtiges Oel, welches dem Petroleum oder der Naphtha nicht ähnlich ist, und mit dem Wasser bleibt ein schwarzes, asphaltähnliches Erdpech zurück. Das flüchtige Oel nennt er Petrolène; es riecht wie Bergtheer, hat wenig Geschmack, sein specif. Gew. ist 0,891 bei  $+21^{\circ}$ . Es erstarrt nicht bei  $-12^{\circ}$ , kocht bei  $+280$ , hat als Gas ein specif. Gewicht = 9,415, ist wenig löslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether und besteht aus:

Bitumen.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . :	88,5	10	88,46
Wasserstoff . . .	11,5	16	11,54

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 619.

Wenn es in Gasform besteht aus

10 Volumen Kohlenstoffgas . . = 8,428

16 Volumen Wasserstoffgas . . = 1,101,

so wiegt das gasförmige Petrolène = 9,529, was mit dem Versuche nahe übereinstimmt. Das Gas ist doppelt so schwer, wie das Terpenthinölgas, dessen Zusammensetzung es übrigens hat. Daraus dürfte geschlossen werden können, dass es eine polymerische Modification von der Zusammensetzungsformel des Terpenthinöls sei.

Das Harz, von dem das Oel abdestillirt ist, nennt Boussingault *Asphaltène*. Es ist dieses die Substanz, welche den in Alkohol unlöslichen Theil des Asphalts ausmacht. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	75,5	10	75,365
Wasserstoff . . . .	9,9	32	9,845
Sauerstoff . . . .	14,8	3	14,790.

Auch der native Asphalt von Coxitambo hatte diese Zusammensetzung; er besteht aus 2 Atomen Petrolène mit 3 Atomen Sauerstoff =  $C^{10} H^{16} + 3O$ .

Honigstein-  
säure.

Liebig und Pelouze\*) haben einige neue Ideen über die Zusammensetzung der Honigsteinsäure aufgestellt. Sie haben bemerkt, dass ihr Silbersalz erst bei  $+ 180^{\circ}$  das chemisch gebundene Wasser verliert, was auch der Fall mit ihrem Kali- und Kupfersalze ist. Daraus schliessen sie, dass die Honigsteinsäure nicht aus  $C^4 O^3$  bestehe, wie wir bisher nach Liebig's und Wöhler's Versuchen angenommen haben, sondern aus  $C^4 H^2 O^4$ , und dass sie zersetzt wird,

\*) Ann. der Pharmacie, XIX, 252.

wenn bei  $+ 180^{\circ}$  aus ihrem Silbersalz 1 Atom Wasser fortgeht, wobei das Silberoxyd durch den Wasserstoff der Säure reducirt wird und  $\text{Ag} + \text{C}$  zurückbleibt, worin also 1 Atom Silber mit 1 Atomen Kohlenoxyd verbunden ist. Dieser Schluss gründet sich auf die Voraussetzung, dass es kein Silbersalz gebe, welches mit grosser Verwandtschaft chemisch gebundenes Wasser zurückhalte. Diese Voraussetzung kann ganz falsch sein. Die Salze gewisser Basen enthalten selten Wasser, bisweilen aber doch mit einer starken Verwandtschaft. Ein solches Verhältniss beim Silberoxyd dürfte gewiss nicht für eine Ausnahme von den allgemeinen Gesetzen angesehen werden, während dagegen eine Verbindung von Silber mit gewöhnlichem Kohlenoxyd oder mit einer damit polymerischen Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, zu einer der ungewöhnlichsten gehören würde, welche die Chemie aufzuweisen hätte, so fern darunter nicht bloss die gewöhnliche Umstellung der Zusammensetzungsformeln der Sauerstoffsalze verstanden ist, zufolge welcher der Sauerstoff von der Base an die Säure übergeht, die dann als ein zusammengesetzter Salzilder betrachtet wird, wie  $\text{Ag} + \text{C}^4 \text{O}^3 = \text{Ag} + \text{C}^4 \text{O}^4$ , was aber keine neue Ansicht wäre, sondern in dem, was wir bereits über die honigteinsauren Salze wussten, begriffen ist.

Die Hauptfrage, welche mir hier zu entstehen scheint, ist: gibt es zwei Säuren, wovon die eine,  $\text{H}^2 \text{O}^4$ , bei einer gewissen Temperatur in die andere,  $\text{C}^4 \text{O}^3$ , verwandelt wird, und darauf beim Zusammentreffen mit Wasser wieder in die erste

zurückgehen kann? Diese Frage kann nur durch die Analyse der wasserhaltigen Säure beantwortet werden. Kann diese durch gewöhnliches Trocknen in wasserfreier Luft bei  $+ 100^{\circ}$  nicht zu  $C^4 H^2 O^4$  gebracht werden, sondern wird sie als  $C^4 H^4 O^5$ , d. i.  $C^4 H^2 O^4 + H$ , erkannt, so existirt die vorausgesetzte Säure; wird sie aber  $C^4 H^2 O^4$ , d. i.  $C^4 O^5 + H$ , so hat man Grund, die von Liebig und Pelouze angenommene Säure nicht anzuerkennen.

**Gährungs-  
producte.**  
Gerbsäure  
vermehrt die  
Production  
von Spiritus  
aus Kartoffeln.

Creutzburg \*) gibt an, dass, wenn die Maischung der Kartoffeln gleich nach dem Zusatz von Hefe mit einem Decoct von Eichenrinde vermischt werde, die Maische langsamer, aber vollkommener gähre, und man einen um 5 Procent grösseren Ertrag von Branntwein erhalte, als vorher. Auf 18 Lispfund Roggenschrot und 15 Lispfund Malzschrot wurde das Decoct von  $1\frac{1}{2}$  Pfund Eichenrinde angewandt.

**Prüfung des  
Biers.**

Im vorigen Jahresberichte S. 294 führte ich die Prinzipien einer von Fuchs angegebenen Untersuchungsmethode des Biers an; derselbe \*\*) hat jetzt darüber das Einzelne, zugleich mit Tabellen zur Erleichterung der Berechnung des Resultats, mitgetheilt. In Betreff dieser Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

**Aetherarten.**

Mehrere, bisher, theils unbekannte, theils unvollständig gekannte Aetherarten und Aethersäuren sind entdeckt und beschrieben worden, nämlich:

*Kohlensäure-Aether, kohlensaures Aethyloryd.*

\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 299.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 401.

Diese Aetherart ist von Ettling \*) entdeckt worden, bei Gelegenheit der Untersuchung der sonderbaren und unrichtigen Angaben von Löwig \*\*) über den Einfluss des metallischen Natriums auf oxalsaures Aethyloxyd und die dabei angeblich statt findende Bildung von krokonsäurem Salz. Diese Aetherart wurde auf folgende Weise erhalten: In ein von Wasser und Weinöl wohl befreites oxalsaures Aethyloxyd wurde, in einer tubulirten Retorte, metallisches Natrium eingebracht, und darauf das Gemisch erwärmt, bis das Metall darin schmolz und aus der Kruste ausfloss, womit es sich im ersten Augenblick umgab, und die man mit einem Glasrohr wegnehmen kann. Um das Metall herum bilden sich gelbe Flocken, die sich allmählig an Volum vermehren und dunkelroth werden. Wenn die Temperatur  $+ 130^{\circ}$  erreicht hat, entsteht ein Kochen, wobei Kohlenoxydgas entwickelt wird. Wenn auf Zusatz von neuem Natrium keine Gasentwicklung mehr erfolgt, so bleibt in der Retorte eine dunkelrothe, syrupsdicke Masse zurück, die nach dem Erkalten Extractconsistenz und einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Im luftleeren Raume kann sie zu einer dunklen, glänzenden Masse eingetrocknet werden, die ein rothes Pulver gibt und an der Luft leicht feucht wird. Wird diese Masse ohne vorhergegangene Trocknung mit Wasser vermischt, so scheidet sich daraus das kohlensaure Aethyloxyd ab, welches auf der Oberfläche schwimmt, von wo es abgenommen wird. Durch Waschen mit

Kohlensäure-  
Aether.

\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 17.

\*\*) Poggend. Annal. XXXVII, 400.



Wasser wird es von Alkohol befreit, dann mit Wasser destillirt, darauf von Wasser durch Chlorcalcium befreit, bis zum Köchen erhitzt, bis sein Siedepunkt unverändert zwischen  $+ 125^{\circ}$  und  $+ 126^{\circ}$  bleibt, und erkalten gelassen. Es ist eine farbenlose, dünne Flüssigkeit, riecht erfrischend, angenehm, etwas nach Oxaläther, schmeckt brennend aromatisch. Specif. Gewicht  $= 0,975$  bei  $+ 19^{\circ}$ . Kocht zwischen  $+ 125$  und  $+ 126^{\circ}$ , specif. Gewicht in Gasform  $= 4,243$ . Sein Gas brennt mit blauer Flamme und ohne anders gefärbten Saum. Seine Lösung in Alkohol wird in der Kälte durch Natronhydrat nicht verändert, bei Erhitzen fällt daraus kohlensaures Natron nieder und das Aethyloxyd verbindet sich mit dem Wasser des Hydrats, wie gewöhnlich, zu Alkohol. Dieser Aether wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	51,31	5	51,328
Wasserstoff . . .	8,58	10	8,380
Sauerstoff . . .	40,11	3	40,292

Er besteht dann aus:

1 Atom Kohlensäure . .	$= C$	$+ 2O$
1 Atom Aethyloxyd . .	$= 4C + 10H + O$	
Kohlensaures Aethyloxyd	$= 5C + 10H + 3O$	
1 Volumen Kohlensäuregas . . . . .	$= 1,5240$	
1 Volumen Aethyloxydgas . . . . .	$= 2,5809$	
1 Vol. kohlensaures Aethyloxydgas	$= 4,1049$	

Die Bestandtheile in Gasform sind also von 2 zu verdichtet. Eben so besteht das oxalsaure Aethyloxydgas aus 1 Volum Aethyloxydgas und 1 Volum Oxalsäure, verdichtet zu 1 Volum. Die Existenz dieser Aetherart hatten wir bereits nach der von

Dumas entdeckten Verbindung mit Chlorkohlenoxyd (Jahresb. 1836, S. 356.) vermuthet.

Malaguti \*) hat das citronensaure Aethyloxyd, Citronen-  
säure-Aether. oder den Citronensäure-Aether, untersucht. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 90 Theile krystallisirter Citronensäure, 110 Th. Alkohol von 0,814 spec. Gew., und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure wurden auf die Weise mit einander vermischt, dass die Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt wurde, und darauf das Gemisch destillirt, bis etwa  $\frac{1}{3}$  vom Alkohol übergegangen war, und das Aethyloxyd mitzufolgen anfang. Der erkaltete Rückstand der Retorte wurde mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, wodurch sich der Aether in Gestalt eines ölähnlichen Körpers abschied, der zu Boden sank. Man schüttelt ihn dann mehrere Male mit Wasser, bis dieses davon nicht mehr sauer wird, und nach dem Verdunsten keinen Rückstand lässt. Der Aether ist gefärbt. Er wird in Alkohol gelöst, mit Blutlaugenkohle digerirt, bis die Lösung beinahe farblos ist, worauf man sie filtrirt, verdunstet und zuletzt in den luftleeren Raum über Schwefelsäure bringt. Von 1 Pfund Citronensäure erhält man ungefähr 15 Grammen citronensaures Aethyloxyd.

Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er bildet ein gelbliches klares Oel, welches dem Baumöl ähnlich riecht und unangenehm bitter schmeckt. Spec. Gewicht = 1,142 bei  $+ 21^{\circ}$ . Er kann verflüchtigt werden, aber sein Siedepunkt fällt so nahe mit seinem Zersetzungspunkte zusammen, dass der grösste Theil dabei zerstört wird.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 197.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Er kann entzündet werden und brennt. Bei  $+120^{\circ}$  fängt er an trübe und gefärbt zu werden, bei  $270^{\circ}$  wird er roth, bei  $283^{\circ}$  kommt er in's Kochen, gibt Citronensäure-Aether, einen braunen örlartigen Körper, wasserhaltigen Alkohol und brennbare Gase; in der Retorte bleibt Kohle zurück. Er wird etwas von Wasser gelöst; von Alkohol, auch schwächerem, und Aether wird er aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird allmählig zersetzt, besonders unter Beihülfe von Wärme, in Alkohol und Citronensäure. Von Alkalien wird er in Alkohol und citronensaures Alkali zersetzt. Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser wirken im Anfange gar nicht darauf. Chlor wirkt nicht im Geringsten darauf, auch bei  $+115^{\circ}$ , dem Sonnenlichte ausgesetzt und bei mehrstündiger Berührung. Brom wird darin aufgelöst, kann davon aber abdestillirt werden, der Rückstand ist jedoch sauer. Jod wird auch davon aufgelöst, es tritt aber damit in chemische Verbindung und kann nicht davon abdestillirt oder mit Wasser, Alkohol und Aether abgeschieden werden. Kalte Salpetersäure zieht das citronensaure Aethyloxyd mit Hinterlassung des Jods aus. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen das citronensaure Aethyloxyd auf, und Wasser schlägt es daraus wieder unverändert nieder. Mit Beihülfe von Wärme wird es zersetzt, Aus der Lösung in Schwefelsäure, welche roth ist, fängt bei  $+70^{\circ}$  Alkohol und Aethyloxyd an wegzugehen, worauf eine zähe, durchscheinende, rothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt, Salpetersäure bildet damit nach langem Kochen Oxalsäure, und die kaum gelbliche Flüssigkeit wird beim Sättigen mit Ammoniak roth.

Chlorwasserstoffsäure entwickelt beim Kochen Aethylchlorür und ein wenig Alkohol. Der Rückstand enthält keine Spur von Citronensäure-Aether mehr. Kalium entwickelt einen Augenblick daraus Gas, und wirkt nachher nicht mehr darauf:

Das citronensaure Aethyloxyd wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	51,05	8	51,00
Wasserstoff . . . .	7,29	14	7,29
Sauerstoff . . . . .	41,66	5	41,71

Er besteht also aus:



1 Atom citronensaures



Atomgewicht = 1198,853. Anderen Sättigungscapacitäten der Citronensäure, z. B.  $C^6 H^6 O^6$ , entsprechende Verbindungen dieser Säure mit Aethyloxyd konnten nicht hervorgebracht werden.

Guerin-Vary\*) hat den sogenannten Weinsäure-Aether untersucht und gefunden, dass dieser nicht existirt, sondern dass sowohl Weinsäure wie Traubensäure sogenannte Aethersäuren hervorbringen, die aus einem Atom neutralen weinsäuren Aethyloxyd und 1 Atom wasserhaltiger Säure bestehen, worin der Wassergehalt gegen andere Basen zu eigenthümlichen Salzen vertauscht wird. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn man die erwähnten Säuren bei  $+ 100^\circ$  trocknet und in wasserfreiem Alkohol bei  $+ 60$  bis  $70^\circ$  auflöst. Die Bildung geht auch ohne Temperaturerhöhung vor sich, wenn sie nur hinreichend

Weinsäure  
und Trauben-  
säure mit  
Aether.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 55.

lange mit einander stehen gelassen werden. Die Flüssigkeit wird mit wenig Wasser vermischt, der Alkohol daraus abgedunstet und der Rückstand in eine Evaporations - Glocke über Schwefelsäure gestellt, worauf die neue Verbindung in Krystallen anschießt, welche schiefe, rhombische Prismen bilden. Sie sind geruchlos, schmecken süßlich sauer; sind entzündbar und brennen mit blauer Flamme. Sie schmelzen bei  $+ 90^{\circ}$  zu einem Syrup, beginnen bei  $+ 140^{\circ}$  zersetzt zu werden und liefern bei  $+ 160^{\circ}$  Alkohol, Essigäther, Kohlen-säure, Wasser, Kohlenwasserstoff. An der Luft werden sie feucht, lösen sich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösung in Wasser wird, wenn sie sehr verdünnt ist, zersetzt, beim Kochen vollkommen in Weinsäure und Alkohol. Die saure Verbindung der Traubensäure gleicht der vorhergehenden vollkommen, selbst in ihrer Krystallform, aber sie enthält 1 Atom Wasser mehr, als die vorhergehende, so dass in 1 Atom traubensäurem Aethyloxyd 1 Atom Traubensäure und 2 Atome Wasser enthalten sind, also derselbe Wassergehalt, welchen die krystallisirte Säure enthält. Guerin-Vary hat verschiedene Salze beschrieben, welche von diesen sauren Körpern hervorgebracht werden, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweise. Biot\*) hat einige Versuche über das Verhalten dieser Aetherarten zum polarisirten Licht angestellt.

Oenanth-  
säure-Aether.

Liebig und Pelouze\*\*) haben eine neue Aetherart, die im Wein enthalten ist, beschrieben. Sie haben dieselbe Ether énantique, Weinblumen-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 451.

\*\*) Ann. der Pharmacie XIX, 241.

**Äther**, genannt, in der anfänglichen Vermuthung, dass sie die Ursache von dem sei, was man Bouquet beim Wein nennt. Aber sie fanden darauf, dass sie eigentlich die Ursache von dem Geruch ist, welcher bewirkt, dass man an einer leeren Bouteille erkennen kann, dass Wein darin gewesen ist. Sie ist nur in geringer Menge in dem Wein enthalten, welcher nicht mehr als  $\frac{1}{1000}$  seines Gewichts davon liefert. Bei der Destillation der Weinhefen in den Weinländern wird sie gegen das Ende der Destillation in Gestalt einer Art von Fuselöl erhalten. Diese Aetherart hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine dünnflüssige, farblose Flüssigkeit von starkem, in der Nähe betäubend wirkenden Weingeruch und einem scharfen, unangenehmen Geschmack. Specif. Gewicht = 0,862. Sie kocht bei  $+ 225^{\circ}$  und  $230^{\circ}$ . In Gasform hat sie ein spec. Gew. = 10,508. Wird sie mit Wasser destillirt, so gehen mit jedem Pfund Wasser ungefähr 6 Grammen dieser Aetherart über. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether. Kohlensaure Alkalien wirken nicht auf ihre Zusammensetzung; von kochendem Kalihydrat wird sie aber zersetzt, es geht Alkohol weg, und das Kali hat eine bisher unbekannte Säure aufgenommen, die Liebig und Pelouze Acide énantique, Weinblumensäure, nennen. Diese Säure kann mit Schwefelsäure aus dem Kalisalz abgeschieden werden, indem sie dann in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt; sie ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Bei  $+ 13^{\circ},2$  ist sie weiss, butterartig, darüber ist sie aber völlig flüssig. Sie röthet Lackmuspapier, ist unlöslich in Wasser, leicht-

Oenanth-  
säure.

löslich in Alkohol und Aether. Sie kocht bei  $+260^{\circ}$ , wobei Wasser und eine geringe Portion der Säure übergehen und wasserfreie Säure zurückbleibt. Bei  $+295^{\circ}$  kann sie überdestillirt werden, wobei sie sich aber etwas färbt. Sie besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	75,01	14	74,71
Wasserstoff . . . .	12,18	26	11,33
Sauerstoff . . . .	13,81	2	13,96

Atomgewicht = 1432,05. Sättigungscapacität = 6,98 oder die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts. Liebig und Pelouze haben verschiedene Salze dieser Säure beschrieben, in Betreff welcher ich auf ihre Abhandlung hinweise. Die wasserhaltige Säure ist  $C^{14} H^{26} O^2 + H$ .

Das oenanthsaure Aethyloxyd wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	72,50	18	72,39
Wasserstoff . . . .	11,86	36	11,82
Sauerstoff . . . .	15,64	3	15,79

Es besteht also aus:

$$1 \text{ Atom Aethyloxyd} . . = 4C + 10H + 0$$

$$1 \text{ Atom Oenanthsäure} = 14C + 26H + 20$$

$$1 \text{ Atom oenanthsaures}$$

$$\text{Aethyloxyd} . . . . . = 18C + 36H + 30.$$

In Gasform besteht er aus:

$$1 \text{ Volumen Aethyloxydgas} . . . = 2,5809$$

$$1 \text{ Volumen Oenanthsäure} . . . = 7,8956$$

$$= 10,4765,$$

woraus sich ergibt, dass die Bestandtheile der Säure darin so verdichtet worden sind, dass 1 Volum der Säure von 1 Volum Sauerstoffgas,

7 Volum Kohlenstoffgas und 13 Volum Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Volum, ausgemacht wird.

Malaguti\*) hat den Schleimsäure - Aether, welcher bisher unbekannt war, beschrieben. Man mischt 1 Theil Schleimsäure mit 4 Th. Schwefelsäure und erhitzt gelinde; dabei löst sich die Säure mit rother Farbe, die allmählig in schön Carmoisinroth und am Ende in Schwarz übergeht. Dann wird das Gemisch von der Kapelle genommen, das Gefäss verschlossen, erkalten gelassen und darauf mit 4 Theilen Alkohol von 0,814 gemischt, ohne dass man dabei das Gemisch, welches sich erhitzt hat, künstlich abkühlt. Nach 24 Stunden findet man dasselbe zu einem Haufwerk von kleinen, schmutzig weissen Krystallen erstarrt. Diese Masse wird mit sehr wenigem Alkohol angerührt, auf ein Filter gebracht und abtropfen gelassen. Um die erhaltenen Krystalle zu reinigen, werden sie bis zur Sättigung in kochendem Alkohol gelöst, worauf sie beim Erkalten der Lösung reiner anschliessen. Dieses Umkrystallisiren muss mehrere Male wiederholt werden. Diese Krystalle sind der Schleimsäure - Aether. Sie bilden 4seitige Prismen, die an den Enden quer abgestumpft, vollkommen farblos und durchscheinend sind. Sie besitzen keinen Geruch, schmecken anfänglich nicht, hinterher aber bitter. Spec. Gew.  $\approx$  1,17 bei  $+20^{\circ}$ . Sie schmelzen bei  $+158^{\circ}$ , und erstarren bei  $+135^{\circ}$  wieder krystallinisch, werden dabei aber etwas verändert. Bei  $+170^{\circ}$  erleiden sie eine Zersetzung, wobei sie Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Brenzschleimsäure,

Schleimsäure - Aether.

---

\*) Journ. de Chim. Med. 2de Serie II, 528.



Essigsäure, brennbare Gasarten und Kohle liefern. Diese krystallisirte Aetherart ist etwas in kaltem Wasser löslich, viel mehr aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten wieder in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis auskrystallisiren. Das specif. Gew. dieser Krystalle ist  $= 1,32$  bei  $+ 20^{\circ}$ . 100 Theile Wasser lösen 2,27 Theile bei  $+ 15^{\circ}$  auf. Sie schmelzen bei  $+ 158^{\circ}$ , erstarren aber erst bei  $+ 122^{\circ}$  wieder. Im Uebrigen verhalten sie sich ganz so, wie die aus Alkohol angeschossenen Krystalle. Malaguti scheint sie damit für identisch zu halten. Da dieser Chemiker aber gefunden hat, dass die Schleimsäure 2 isomerische Modificationen bildet, von denen die eine durch Lösung in Alkohol hervorgebracht wird, so wäre es wohl möglich, dass aus Alkohol angeschossene Krystalle diese Modification der Säure mit Aethyloxyd verbunden enthalten und die aus kochendem Wasser angeschossenen Krystalle die gewöhnliche Schleimsäure. Der Unterschied von 1,17 und 1,32 spec. Gewicht ist zu gross, um anders als durch eine wesentliche innere Verschiedenheit erklärt werden zu können. 1000 Theile Alkohol von 0,814 lösen bei  $+ 15^{\circ}$  nicht mehr als 6,4 Theile dieser Aetherart auf. In kochendem Alkohol aber ist sie leicht löslich; in Aether unlöslich. Ihre Auflösung in Wasser wird durch die Hydrate der Basen zersetzt, wobei Alkohol gebildet wird und schleimsaure Salze entstehen. Trocknes Ammoniakgas wirkt erst bei  $+ 170^{\circ}$  darauf; dabei bildet sich Alkohol, kohlensaures Ammoniak und ein gelbes, aromatisches, flüchtiges Oel, aber kein Gas. Chlor, über die geschmolzene Aetherart geleitet, scheint nicht absorbirt zu wer-

den, aber sie erstarrt darauf klar und ist in kaltem Alkohol leicht löslich geworden; übrigens ist dieses Verhalten nicht weiter untersucht worden.

Das schleimsaure Aethyloxyd wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	45,61	10	45,61
Wasserstoff . . . .	6,78	18	6,69
Sauerstoff . . . .	47,61	8	47,70

Es besteht also aus:

1 Atom wasserfreier Schleim-

säure . . . . . =  $6C + 8H + 7O$

1 Atom Aethyloxyd . . =  $4C + 10H + O$

1 Atom schleimsaures

Aethyloxyd . . . . . =  $10C + 18H + 8O$

Bereits weiter oben habe ich erwähnt, dass diese Analyse zur Entdeckung des Wassergehalts der Schleimsäure geführt habe.

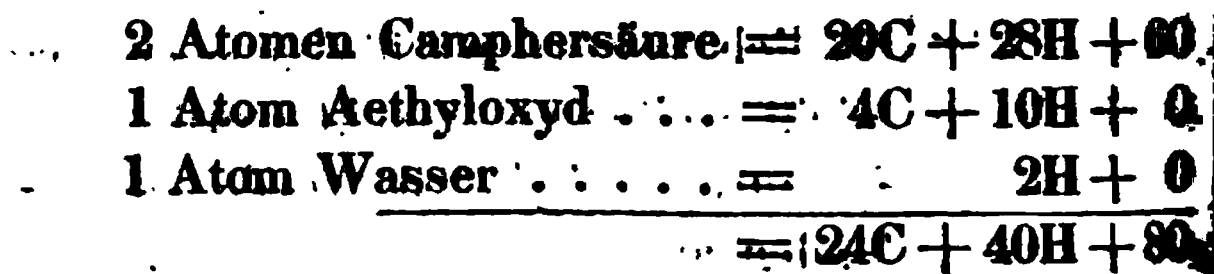
Mälaguti \*) hat ferner Verbindungen der Camphersäure mit Aethyloxyd hervorgebracht. Wird Camphersäure mit Alkohol und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gekocht, so erhält man eine syropsdicke, in Wasser unlösliche Masse, die aber in Alkohol löslich ist, und sich mit Alkalien zu löslichen Salzen verbindet, woraus sie durch Säuren unverändert gefällt wird. Im luftleeren Raume ausgetrocknet wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

Camphersäure-Aether.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	63,40	24	63,60
Wasserstoff . . . .	8,86	40	8,65
Sauerstoff . . . .	27,74	8	27,75

\*) L'Institut, No. 190. 28. Dec. 1836, S. 436.

Sie besteht also aus:



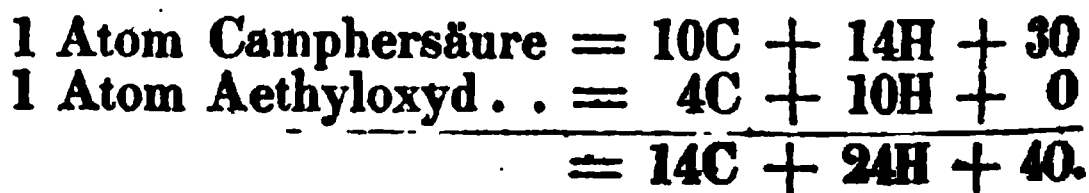
=  $\text{HC}^{10} \text{H}^{14} \text{O}^3 + \text{AcC}^{10} \text{H}^{14} \text{O}^3$ , und ist zweifach-camphersäures Aethyloxyd.

Bei der Destillation wird es theilweise zersetzt, und geht als eine butterähnliche Masse über; es bleibt Kohle in der Retorte zurück und es werden brennbare Gase entwickelt. Wird die butterähnliche Masse in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst, so schiesst beim Erkalten an der Lösung wasserfreie Camphersäure an, welche Malaguti seiner Seits (Vergl. S. 194) entdeckt hat; von der er aber gefunden zu haben glaubt, dass sie mit Basen andere Salze bilde, wie eine wasserhaltige Säure, was indessen nach Laurent nicht der Fall ist.

Aus der Alkohollösung fällt Wasser neutrales camphersäures Aethyloxyd, welches mit ein wenig Kali gewaschen werden muss, um es von der etwas gemischten sauren Verbindung zu befreien. Es gleicht einem dünnflüssigen Oel, hat einen eigenthümlichen Geruch und unangenehmen Geschmack. Es kann unverändert überdestillirt werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	65,88	14	66,06
Wasserstoff . . .	9,43	24	9,24
Sauerstoff . . .	24,69	4	24,70

Es besteht also aus:



Löwig \*) hat Schwefelaethyl hervorgebracht, welches er, von anderen Ansichten über die Zusammensetzung des Aethers ausgehend, Hydrothionäther nennt. Es ist bekanntlich schon vorher von Döbereiner durch Destillation von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Schwefeleisen, und nachherige Abscheidung aus dem übergegangenen Alkohol durch Wasser dargestellt worden. Löwig erhielt es durch Destillation von Schwefelkalium mit oxalsaurem oder schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali (weinschwefelsaurem Kali). Hierbei wird das Kalium auf Kosten des Aethyloxyds oxydirt, und es tritt dafür seinen Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs ab. Bei diesem Versuch aber muss alle Feuchtigkeit entfernt gehalten werden, weil diese Schwefelwasserstoff hervorbringt. Das Schwefelaethyl besitzt nach Löwig folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, riecht durchdringend, unangenehm nach Asa foetida, und gleichzeitig ätherartig, schmeckt süsslich, und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Wasser löst wenig davon auf, nimmt aber Geruch und Geschmack davon an. Mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Verändert sich bei Berührung mit Luft nicht, kann entzündet werden, und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Durch Kalihydrat wird es schwer zersetzt, aber es entsteht dabei Schwefelkalium und Alkohol.

Löwig hat durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxydkali ebenfalls Selenäethyl erhalten, welches dem Schwefelaethyl ähnl.

\*) Poggend. Annalen. XXXVII, 550.

lich ist, aber viel Selen absetzt, wenn es angezündet und verbrannt wird.

Formyl-  
superjodid  
(Jodoform).

Mohr\*) hat folgende leichte Bereitungs-  
methode des Formylsuperjodids angegeben. Man  
mischt in einem Glaskolben 1 Drachme Jod, 50  
Gran kohlen-saures Kali,  $\frac{1}{2}$  Drachme 80procentigen  
Alkohol und 3 Drachmen Wasser, und erhitzt,  
bis das Gemisch farblos wird. Davon werden 6  
Gran Formylsuperjodid erhalten, die beim Erkal-  
ten in blättrigen Krystallen daraus anschliessen.

Xanthogen-  
säure.

Couërbe\*\*) hat eine Arbeit über die Xantho-  
gepsäure, Weinkohlensulfid (Jahresb. 1836 S. 37,  
und 1837 S. 302), herausgegeben, welche, wenn sie  
die Form einer Bestätigung von Zeise's vortref-  
lich ausgeführten Versuchen über diesen Gegen-  
stand erhalten hätte, eine Arbeit von grossen  
Verdienst gewesen wäre; mit der Form aber, die  
sie nun erhalten hat, gehört sie zu den unerklär-  
lichen Versuchen, mit den Entdeckungen anderer  
einige Wochen lang zu glänzen, was in Paris bis-  
weilen auch nicht von Chemikern verschmähet  
wird, die diesen falschen Weg zum Ruhme nicht  
bedürfen, und welche hoffen, auf die Unkunde  
der fremden Sprache die Schuld des misglückten  
Versuchs schieben und jedenfalls die Ehre sich  
zurechnen zu können, selbst etwas entdeckt zu  
haben, von dem man nicht gewusst hätte, dass  
es bereits entdeckt sei. Das gewöhnliche Resul-  
tat derartiger Versuche ist, dass nach einigen  
Jahren Jedermann weiss, dass die Entdeckung  
usurpirt war, Jedermann hat dann den kleinen

\*) Annal. der Pharm XIX, 12.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 225.

huhm vergessen, den die Usurpation geschaffen hatte, aber der Usurpationsversuch selbst wird nicht vergessen.

Couërbe hat nämlich seine Arbeit so gestellt, dass er mit den neuen Resultaten, die er, gleich wie Zeise selbst, aus Versuchen hergeleitet hat, des letzteren erste Angaben über die Zusammensetzung (Jahresb. 1824, S. 80, und 1827, S. 108) widerlegt. Dieses Verfahren muss um so mehr verwundern, da ich Gelegenheit hatte, fast ein Jahr vor der Publication von Couërbe's Arbeit mich mit diesem nicht ungeschickten Chemiker über die Resultate von Zeise's späterer Arbeit mündlich zu unterhalten. Couërbe hat aus seinen Analysen dieselben Resultate erhalten, wie Zeise. Nur in einem Fall weichen sie ab: nämlich in der Analyse des sogenannten xanthogen-sauren Bleioxyds, von dem er, zufolge einer unrichtig angestellten Analyse, annehmen zu müssen glaubt, dass es aus  $\text{Pb} + 2\text{C} + \text{C}^4\text{H}^8$  bestehe; so dass es also nicht 1 Atom Aethyloxyd enthalten würde, sondern 1 Atom von dem Kohlenwasserstoff, von welchem Dumas und Boullay annehmen, dass es in Verbindung mit 1 Atom Wasser das Aethyloxyd oder den Aether bilde. Aber dieses ist von Liebig und Pelouze\*) genauer untersucht worden, und diese haben die Fehlerhaftigkeit von Couërbe's Angabe und den Fehler selbst nachgewiesen.

Guerin-Vary\*\*) hat Verbindungen der Weinsäure und Traubensäure mit Methyloxyd hervor-

*Produkte  
der trocknen  
Destillation.*

\*) Ann. der Pharmacie XIX, 260.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 55.

Saures, wein-  
saures und  
traubensaure  
Methyloxyd.

gebracht, welche den bereits S. 323 erwähnten Verbindungen dieser Säuren mit Aethyloxyd entsprechen. Sie werden auf dieselbe Weise aus dem Holzalkohol hervorgebracht, wie die letztgenannten aus Weinalkohol. Sie bestehen aus 1 Atom wasserhaltiger Säure und 1 Atom der neutralen Verbindung der Säure mit Methyloxyd. Die Traubensäure enthält 2 Atome Wasser, eben so in ihrer Aethyloxyd-Verbindung. Sie schiessen in Krystallen an, werden leicht von Wasser und beiden Alkoholarten aufgelöst, aber schwer von Aether. Mit Basen bilden sie eigenthümliche Doppelsalze, von denen Guerin-Vary einige beschrieben hat, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweise.

Schleimsaures  
Methyloxyd.

Malaguti\*) hat gezeigt, dass schleimsaures Methyloxyd auf dieselbe Weise hervorgebracht werden kann, wie das Aethyloxydsalz, wenn man Holzalkohol statt Weinalkohol anwendet. Die Verbindung krystallisirt. In kochendem Wasser wird sie leichter, als in kochendem Alkohol aufgelöst, aber aus beiden krystallisirt sie beim Erkalten. Die Krystalle zeigen, je nachdem sie aus Alkohol oder Wasser angeschossen sind, dieselben Verschiedenheiten, wie bei den Aethyloxydverbindungen. Sie bestehen aus 1 Atom Methyloxyd und 1 Atom wasserhaltiger Schleimsäure.

Holzspiritus.

Kane\*\*) hat Untersuchungen über den Holzspiritus angestellt. Es glückte ihm nicht, ihn durch Destillation mit Kalkerdehydrat frei von dem beigemischten Branzöl zu erhalten. Wurde der con-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 622.

\*\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 164.

concentrirte Holzspiritus aber mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt, und diese concentrirte Lösung im Wasserbade destillirt, so lange bei dieser Temperatur noch Holzspiritus übergang, so erhielt man Holzspiritus mit dem ganzen Oelgehalt überdestillirt, und in der Retorte blieb eine chemische Verbindung von Chlorcalcium mit Holzspiritus zurück, die mit eben so viel Wasser, als Holzspiritus angewandt worden war, gemischt und im Wasserbade destillirt wurde. Das Wasser macht den Holzspiritus frei, welcher überdestillirt und darauf durch mehrmals wiederholte Destillation über ungelöschten Kalk von Wasser befreit wird. Diese Verbindung mit Chlorcalcium schiesst in breiten, sechsseitigen Tafeln an, die an der Luft den Holzspiritus gegen Wasser vertauschen; sie enthalten 33,565 Procent Holzspiritus oder 4 Atome auf 1 Atom Chlorcalcium. Kane hat den Holzspiritus so zusammengesetzt gefunden, wie Dumas und Peligot angeben. Auch fand er dessen specif. Gew. in Gasform eben so, wie sie. Mit gleichem Resultat wie sie hat er das Methyloxyd (den Holzäther) analysirt.

Holzäther.

Kane hat ferner das Verhalten des Holzspiritus zu Chlor untersucht. Dieses führt darum so grosse Schwierigkeiten mit sich, weil das Chlorgas den Holzspiritus so leicht entzündet, wobei kleine Explosionen entstehen; inzwischen glückte der Versuch, wenn der Holzspiritus in einem grösseren Glasballon, welcher mit einem undurchsichtigen Ueberzug gut umgeben war, eingeschlossen, das Chlorgas in verdünntem Zustand eingeleitet und im Dunkeln darauf einwirken gelassen wurde. Gegen das Ende bedarf es der Erwärmung, um

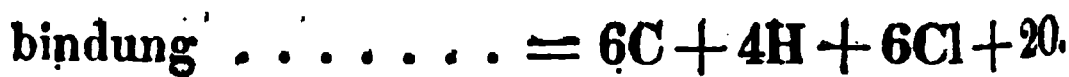
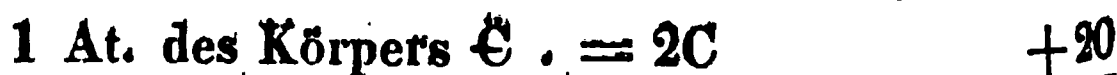
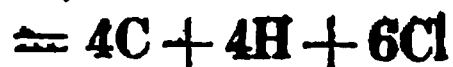
Holzspiritus  
mit Chlor.



die Zersetzung der ganzen Quantität Holzspiritus zu vollenden. Dabei wurde eine saure wässrige und eine schwerere ölarartige Flüssigkeit erhalten. Die letztere wurde durch Umdestillirung mit Wasser gereinigt, wobei das Wasser ein wenig Chlorwasserstoffsäure aufnahm, und eine dickere Masse in der Flüssigkeit der Retorte zurückblieb. Das so gereinigte Product wurde mit Chlorcalcium entwässert. Im Uebrigen wurde es keiner der Reinigungsproben unterworfen, welche für das Chloral gewöhnlich sind, sondern es wurde in diesem Zustand analysirt, und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	21,94	6	22,80
Wasserstoff . . . .	1,34	4	1,24
Chlor . . . . .	66,00	6	66,17
Sauerstoff . . . . .	10,72	2	9,89.

Kane ist jedoch der Meinung, dass dieses Resultat einer weiteren Bestätigung bedürfe. Es stimmt mit der Zusammensetzung des Chlorals in so fern überein, als dieses aus 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 Atom  $\text{O}$  besteht. Dieser analysirte Körper enthält in dem Chloride dieselbe Anzahl von Chloratomen mit der doppelten Anzahl von Atomen des Radicals verbunden, auf folgende Weise:



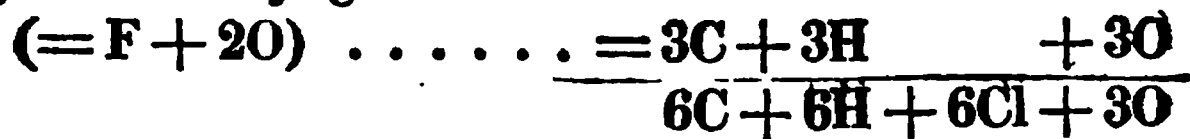
Wird es mit Alkali behandelt, so entstehen durch Aufnahme von 1 Atom Wasser zu dem  $\text{O}$ ,

allem Anscheine nach, ein ameisensaures Salz und eine Chlorverbindung, die wohl etwas dem Formylchlorid ähnlich ist, die aber anders riecht, und vielleicht eine Verbindung von 2 Atomen Formyl mit 3 Doppelatomen Chlor ist. Kane stellt sich jedoch das Verhalten dabei anders vor, und diese Vorstellung ist auch sehr möglich, wiewohl sie mir wenig wahrscheinlich erscheint, weil sie keine einfache Ansicht über die Zusammensetzung der zersetzten Flüssigkeit zulässt, nämlich dass sie gebildet werde aus:

$1\frac{1}{2}$  At. Formylsuperchlorür



$1\frac{1}{2}$  At. Formyliger Säure



Die Producte der Destillation des Holzspiritus mit Schwefelsäure und Braunstein sind ebenfalls von Kane untersucht worden. Die Wirkung derselben auf einander ist äusserst heftig. Sie glückte am besten auf folgende Weise:

2 Unzen Holzspiritus werden in einer geräumigen Retorte auf 2 Unzen Braunsteinpulver gegossen, und darauf 3 Unzen Schwefelsäure, die vorher mit 3 Unzen Wasser verdünnt und erkalteten gelassen worden sind, zugesetzt. Die Retorte wird mit einer tubulirten Vorlage versehen und im Wasserbade einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis die Masse zu schäumen anfängt; dann wird das Feuer weggenommen und die Masse so lange sich selbst überlassen, als sie zu destilliren fortfährt. Darauf wird sie im Wasserbade wieder

Holzspiritus  
mit Schwefelsäure und  
Braunstein.

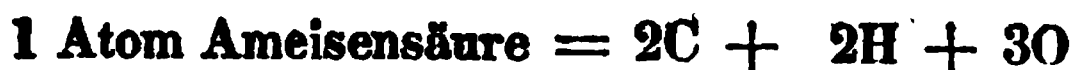
so erhitzt, dass das Wasser darin zum Kochen kommt; wenn nichts mehr übergeht, wird die Operation unterbrochen, eine andere Vorlage vorgelegt und die Destillation im Sandbade fortgesetzt, wobei sie dann viel Ameisensäure liefert. Das zuerst Uebergegangene ist ein Gemisch von mehreren Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit. Es wird, mit einem Thermometer in der Retortenkugel, umdestillirt. Wenn der Siedepunkt  $+ 60$  geworden ist, wird die Vorlage gewechselt. Das nun Uebergegangene besteht aus Aldehyd und einer bisher unbekannten Flüssigkeit, welche Kane *Formal* genannt hat aus dem Grunde, weil sie mit dem Acetal analog zusammengesetzt ist. Das, was dann übergeht, besteht aus Holzspiritus und einer anderen neuen Flüssigkeit.

**Formal.**

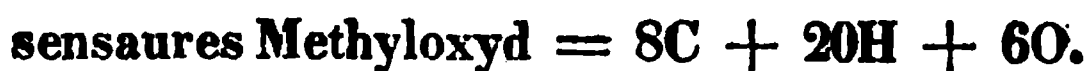
Das Formal hat folgende Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, durchdringendem Geruch, kocht bei  $+ 38^{\circ}$ , sein Gas hat ein specif. Gewicht  $= 2,408$ . Es lässt sich mit Wasser und beiderlei Arten von Alkohol in allen Verhältnissen mischen, und scheidet sich daraus, wie wohl nicht ganz vollständig, durch Chlorcalcium wieder ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	45,85	8	45,77
Wasserstoff . . . .	9,28	20	9,34
Sauerstoff . . . . .	44,90	6	44,89

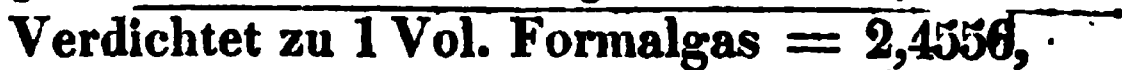
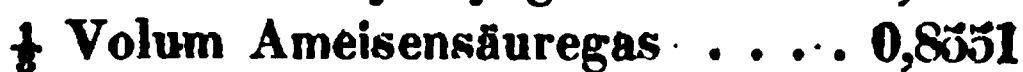
Das heisst, es besteht aus 1 Atom Ameisensäure und 3 Atomen Methyloxyd, weil



1 At. basisches amei-



In Gasform besteht es aus:



was nicht viel von dem gefundenen specif. Gewicht abweicht. Man kann auch sagen, dass 3 Volumen Methyloxydgas und 1 Volum Ameisensäuregas von 4 Volumen zu 3 verdichtet seien. Kane stellt sich jedoch noch eine andere Art vor, seine Zusammensetzung zu betrachten, nämlich als unterformyligsaures Methyloxyd mit chemisch gebundenem Wasser  $= \text{C}^2\text{H}^2\text{O} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O} + \text{H}$ . Diese Formel enthält genau die Hälfte der vorhin angegebenen Atomzahlen; aber sie hat das gegen sich, dass weder von Aethyloxyd noch von Methyloxyd eine neutrale Verbindung bekannt geworden ist, die Wasser enthält.

Die Flüssigkeit, welche darauf überging und Holzspiritus enthielt, enthielt zugleich eine andere Flüssigkeit, welche in Betreff ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem von Liebig beschriebenen Holzspiritus (Jahresb. 1834, S. 327) übereinstimmte, welcher nämlich aus  $\text{C}^4\text{H}^{10} + 2\text{O}$  bestand. Kane fand ihr specif. Gew. in Gasform  $= 1,824$ , welches sich auf keine Weise mit dieser Zusammensetzung reimt. Er hat nicht angegeben, wie dieser Körper von dem Holzspiritus isolirt worden sei. Mir will es scheinen, dass es ein Gemisch von Holzspiritus und essigsaurem

Methyloxyd gewesen ist, welches auf dem Grund, dass dieses flüchtiger ist als der Holzspiritus, bei der versuchten Bestimmung seines specif. Gewichts in Gasform, ein Gemisch hinterliess, welches gegen das Ende eine grössere Menge von Holzspiritus enthielt, als die Glaskugel zugeblasen wurde, wonach die Abweichung des specif. Gewichts leicht begriffen wird.

Eine flüchtige Flüssigkeit ist von Scanlan<sup>\*)</sup> beschrieben worden, die nach einer Analyse von Kane als ein Gemisch von Aldehyd, mit der vorgehenden eigenthümlichen Art von Holzspiritus und von ein wenig Formal erkannt wurde.

Brandöl im  
Holzspiritus.

Das flüchtige Oel, welches den Holzalkohol verunreinigt, ist von Kane weiter untersucht worden. Von dem Holzspiritus, welcher mit Chlorcalcium destillirt bei  $+100^{\circ}$  übergeht, wird es abgeschieden, wenn man das Destillat mit Wasser mischt. Es ist im reinen Zustand farblos, wird an der Luft aber leicht gelb und verharzt. Im farblosen Zustand besteht es aus 83,78 Kohlenstoff, 10,79 Wasserstoff und 5,73 Sauerstoff =  $C^{20}H^{30}O$ . Das gelb gewordene hatte dazu 1 Atom Sauerstoff aufgenommen. Bei dieser Gelegenheit ist es doch sehr wahrscheinlich, dass das untersuchte Oel essigsaures Methyloxyd enthalten hatte, welches sich auf eine, von denen, welche über Holzspiritus geschrieben haben, ganz übersehene Weise in alle Producte einmischt, und welches bei der Bereitung des Holzspiritus im Anfange wirklich den grössten Theil der flüch-

<sup>\*)</sup> Journ. für pract. Chemie, VII, 94.

tigen Producte ausmacht, aber durch Rectificationen über Kalkerdehydrat allmählig vollkommen in Holzspiritus verwandelt wird.

Liebig und Pelouze\*) haben angegeben, **Essigspiritus.** dass Aceton (Essigspiritus) am leichtesten in Menge erhalten werde, wenn man concentrirte Essigsäure dampfförmig durch einen mit Kohlen gefüllten Flintenlauf, der kirschroth aber nicht darüber glühend gehalten wird, leite.

Hess\*\*) hat seine Versuche über die Brand- **Brandöle.** öle (Jahresbericht 1837.) fortgesetzt, und ist dabei zu dem sehr merkwürdigen Resultat gekommen, dass sie alle gleiche procentische Zusammensetzung haben, ganz so, wie das ölbildende Gas, was nicht bloss für ungleiche Grade von Flüchtigkeit gilt, sondern auch für den Fall von Ungleichheit in den Eigenschaften, dass einige nicht durch Schwefelsäure verändert, während andere durch die Säure geschwärzt und dadurch verharzt werden. Die ersteren werden im Anfange der Destillation gebildet, die letzteren mehr gegen das Ende. Hess, welcher anfänglich glaubte, dass Eupion eins von diesen Oelen sei, und welcher zwischen diesem und dem Petroleum eine grosse Aehnlichkeit zu finden glaubte, wurde dadurch auf die Vermuthung geleitet, dass Eupion nichts anderes, als künstliches Petroleum sei. Dieses hat zu einer, nicht ohne eine gewisse Bitterkeit geführten Auswechselung von Meinungen zwischen Hess und Reichenbach Veranlassung gegeben, welche damit beschlossen wurde, dass Hess fand,

\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 285.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 378.

dass Reichenbach's Eupion sich nicht unter den Producten der trocknen Destillation befinde, sondern durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf gewisse dieser Oele hervor- gebracht werde. Dabei wird immer schweflige Säure entwickelt, und das Oel, worauf die Schwefelsäure keine Wirkung mehr ausübt, hat Hess zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	83,57	5	83,617
Wasserstoff . . .	16,41	12	16,383
	<hr/> 99,98.		

Acide naph-  
talique.

Laurent\*) hat einen sauren Körper beschrieben, welcher durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalinchlorid erhalten wird. Er nennt ihn Acide naphthalique. Diesen Namen kann er nicht behalten, weil Naphthalin nicht sein Radical ist, auch kann er nicht so abgeleitet werden, wie z. B. Korksäure, weil die Säure nicht aus Naphthalin durch Salpetersäure hervorgebracht wird, sondern aus dessen festem Chlorid. Im vorigen Jahresberichte S. 348 erwähnte ich verschiedene Producte der Zerstörung des Naphthalins durch Salzbilder und Salpetersäure, die ebenfalls von Laurent entdeckt sind, und für welche er Benennungen gegeben hat, die sich auf seine Ansichten über ihre Zusammensetzung gründeten. Im Ganzen sind diese Körper Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff, entstanden durch Abziehung von Wasserstoffatomen vom Naphthalin. Ist das Atom des Naphthalins, wie es nach dem Verhältnisse, in welchem es sich mit Chlor zu Chlorür

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys., LXI, 113.

und Chlorid verbindet, wahrscheinlich ist,  $C^{10}H^8$ , so werden die von Laurent dargestellten neuen Radicale  $C^{10}H^7$ ,  $C^{10}H^6$ ,  $C^{10}H^4$ ,  $C^{10}H^2$ , u.s.w. Für diese kann eine Nomenclatur gebildet werden, die sich auf ihre Zusammensetzungs-Proportionen gründet, wenn man sich der griechischen Zahlenworte für die Atomzahlen bedient, auf die Weise, dass man erst die des Kohlenstoffs und dann die des Wasserstoffs nennt, und dann die für die Radicale gebräuchliche Endigung *yl* anhängt, z. B. Decaheptyl, Decahexyl, Decatetryl, Decadyl u.s.w.\*) Der Deutlichkeit wegen will ich hier eine Vergleichung zwischen Laurent's Namen und Zusammensetzungs-Ansichten und diesen neueren Namen aufstellen, welche allerdings nicht wohlklingend, aber klar fasslich sind:

---

\*) Desselben Princips kann man sich bei der Aufstellung von Formeln bedienen, wo die Anzahl der einfachen Atome des organischen Atoms jetzt gewöhnlich als bekannt vorausgesetzt werden müssen, wenn man neben dem Anfangsbuchstaben zur Linken die Anzahl von Atomen des Kohlenstoffs zu oberst und die des Wasserstoffs zu unterst setzt. Die des Stickstoffs, wenn dieser vorhanden ist, kämen dazwischen zu stehen, und die des Sauerstoffs werden, wie gewöhnlich, mit Punkten angedeutet, z. B.  $K_4\overset{\cdot\cdot}{T} =$  weinsaures Kali,  $1_0^4\overset{\cdot}{A}\overset{\cdot\cdot}{S} + \overset{\cdot}{H}\overset{\cdot\cdot}{S} =$  Weinschwefelsäure,  $2_6^2\overset{\cdot\cdot}{M} =$  Formylsaures Methyloxyd.



Hydrochlorate de Chloronaphtalase =  $C^{20}H^{14}Cl + HCl = Naphthalinchlorür = C^{10}H^8 + Cl$ .

Hydrochlorate de Chloronaphtalèse =  $C^{20}H^{10}Cl^2 + 2HCl = Naphthalinchlorid = C^{10}H^8 + 2Cl$ .

Chloronaphtalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}Cl$

ist wahrscheinlich keine bestimmte Verbindung, weil die Formel zu sehr von der Analyse abweicht.

Chloronaphtalèse . . . . . =  $C^{20}H^{12}Cl^2$

= Dekahexylchlorür =  $C^{10}H^6 + Cl$ .

Perchloronaphtalèse . . . . . =  $C^{20}H^{12}Cl^4 + 16Cl$

= Dekahexylsuperchlorid =  $C^{10}H^6 + 5Cl$ .

Chloronaphtalase . . . . . =  $C^{20}H^8Cl^8$

= Dekatetrylchlorid =  $C^{10}H^4 + 2Cl$ .

Nitronaphtalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}O + N$

= Salpetrigsaures Dekahexyloxydul =

$C^{10}H^7O + N$

Oxide de Naphtalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}O$

= Dekahexyloxydul =  $C^{10}H^7 + O$

Mitronaphtalèse . . . . . =  $C^{10}H^6O + N$

= Salpetrigsaures Dekahexyloxyd =

$C^{10}H^6O + N$ .

Nach dieser Exposition von Ansichten und Benennungsweisen komme ich auf Laurent's fortgesetzter Arbeit über *Acide naphthalique* wieder zurück, welche Säure wir auf den Grund des nun angeführten Nomenclaturprinzips *Dekatetrylsäure* nennen müssen.

Sie wird auf folgende Weise erhalten: 1 Theil festes Naphthalinchlorid wird in einer Retorte mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke übergossen, zum Kochen erhitzt, und dieses Kochen 12 bis 16 Stunden lang, oder so lange unterhalten, als man Bildung rother Dämpfe bemerkt. Dann wird der Rückstand im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei eine gelbliche krystallinische Masse zurückbleibt. Diese behandelt man mit kochendem Wasser, wovon sie aufgelöst wird, mit Zurücklassung einer braunen Substanz und vielleicht einer kleinen Portion unersetzten Chlorids. Die siedend filtrirte Flüssigkeit setzt die Säure beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern ab. Durch Verdunstung der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Die Farbe der Krystalle zieht sich gewöhnlich in's Rothe, sie lassen sich aber durch Sublimation oder wiederholte Umkrystallisirung leicht reinigen. Die sublimirte Säure gleicht im Ansehen vollkommen der Benzoësäure. Sie bildet lange, feine, weisse, 4seitige Prismen; ist geruchlos, schmeckt schwach, aber nicht unangenehm. Sie schmilzt bei  $+105^{\circ}$ , und erstarrt dann wieder zu einer faserigen, krystallinischen Masse. Sie kann entzündet werden, und brennt mit leuchtender, rusender Flamme. An der Luft verändert sie sich nicht. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier, ist schwerlös-

lich in kaltem Wasser, aber bedeutend leichtlöslicher in kochendem. Die sublimirte Säure ist wasserfrei. Die aus Wasser angeschossene Säure enthält 1 Atom chemisch gebundenen Wassers. Nach Laurent's Analyse besteht sie aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	64,70	10	64,26
Wasserstoff . . . .	2,38	4	2,10
Sauerstoff . . . .	32,92	4	33,64

=  $C^{10}H^4 + 4O$ . Atomgewicht = 1189,31. Mit Basen bildet sie im Allgemeinen eigenthümliche Salze. Die mit den Alkalien sind leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol löslich. Die mit alkalischen Erden sind schwerlöslich. Diese Salze werden bei der trocknen Destillation mit Bewegungen zersetzt und geben dabei ein krystallinisches, noch nicht untersuchtes Sublimat. Werden ihre warmen Lösungen mit einer stärkeren Säure vermischt, so krystallisirt daraus beim Erkalten die Dekatetrylsäure aus; aus den unlöslichen Salzen wird sie beim Erhitzen mit einem Tropfen Schwefelsäure sublimirt.

Von diesen Salzen werde ich hier nur ein saures Ammoniak Salz anführen, aus dem Grunde, weil dessen Zusammensetzung ungewöhnlich ist, und weil es bei der trocknen Destillation Veranlassung zur Bildung eines Körpers gibt, welcher zu der Klasse der Amide gehört.

Dieses Salz wird durch Sättigung der Säure mit Ammoniak und Verdunstung erhalten, wobei es sauer wird, und in schönen, rhomboïdalen Prismen anschiesst. Es besteht aus 4 Atomen Säure, 3 Doppelatomen Ammoniumoxyd und 1 Atom Wasser, und kann als eine Verbindung von 1 Atom

zweifach-dekatetrylsaurem Ammoniumoxyd mit Krystallwasser, und 2 Atomen neutralen Ammoniumoxydsalz betrachtet werden.

Bei der trocknen Destillation gibt es ein Sublimat in farblosen Krystallblättchen, die weder Geruch noch Geschmack besitzen, leicht schmelzen, und wieder zu einer faserigen Masse erstarren. Es sublimirt unverändert. Von kaltem Wasser wird es wenig aufgelöst, etwas mehr von kochendem, woraus es in Krystallblättchen wieder abgesetzt wird. Es ist löslich in Alkohol. Chlor wirkt nicht darauf und eben so wenig verdünnte Säuren. Concentrirte Schwefelsäure und Kalihydrat in Alkohol verwandeln es aber in Dekatetrylsäure und Ammoniak. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	64,63	20	64,55
Wasserstoff . . . .	2,77	10	2,64
Stickstoff . . . . .	8,90	2	7,47
Sauerstoff . . . . .	23,70	6	25,35.

Laurent gibt dafür die Formel  $= C^{10}H^4O^4 + NH$ , und glaubt darin eine Bestätigung der neuen Klasse von Körpern erhalten zu haben, welche eine Verbindung von gleichen Atomen Wasserstoff und Stickstoff (Jahresb. 1837, S. 348) enthalten, welche Verbindung er *Imid* nennt, woraus er für diesen Körper den Namen *Naphtalimid* herleitet. Inzwischen ist diese Ansicht vollkommen willkürlich. Mit eben so grosser, wenn nicht noch grösserer Wahrscheinlichkeit kann derselbe Amid enthalten und der Wasserstoff-Verlust auf Kosten des Radicals, nicht aber auf das Amid gefallen sein. Kann die Analyse durch die Berechnung, welche  $1\frac{1}{2}$  Procent Stickstoff weniger vor-

aussetzt, als die Analyse gegeben hat, als bestätigt angesehen werden, so kann man die Verbindung auch durch  $\text{NH}^2 + 2\text{C}^{10}\text{H}^2\text{O}^2$  ausdrücken, und sie kann *Dekadyloxydamid*, von *deco* und *id* zusammengezogen, genannt werden. Aus dem sauren Ammoniaksalze entsteht sie durch Abzug von 1 Atom Ammoniak und 8 Atomen Wasser, wobei 2 Atome Dekadyloxydamid gebildet werden. Das sogenannte Benzimid, dessen in dem vorhergehenden Jahresberichte erwähnt, und als  $\text{NH} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$  betrachtet wurde, kann aller Wahrscheinlichkeit nach auf gleiche Weise durch  $\text{NH}^2 + 2\text{C}^{14}\text{H}^9\text{O}^2$  repräsentirt werden; aber auch bei dieser Analyse weicht der Stickstoff von der Rechnung um etwa 1 Procent ab. Uebrigens können sowohl der hier analysirte Körper, wie das Benzimid, als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet werden. Sie sind durch Kunst hervorgebrachte Körper derselben Art, wie die im Pflanzenreiche gebildeten Asparagin, Thein, Caffein, Amygdalin, u. s. w.

Acides chlorophénisique und chlorophénèsique.

Laurent\*) hat noch zwei andere saure Körper entdeckt, die er Acide chlorophénisique und A. chlorophénèsique nennt, Namen, die sich auf dasselbe unanwendbare Nomenclatur-Princip gründen, und die er nach denselben wenig klaren Ansichten untersuchte, die seine Arbeit über die Zersetzungsproducte des Naphthalins auszeichnen. Laurent destillirte Steinkohlentheer, und beendigte die Destillation, als die Masse in der Retorte zähe zu werden anfang. Dabei ging ein gelbliches Oel über. Dieses ist der Gegenstand der Unter-

\*) Ann. de Ch. de Phys. LXII, 23.

nahme. Es wurde 12 Stunden lang Chlorgas durchgeleitet, und darauf bis  $-10^{\circ}$  abgekühlt, wobei das Naphthalin anschoss. Dieses wurde abfiltrirt, und 2 Tage lang von Neuem Chlorgas eingeleitet. Dann wurde es bis  $0^{\circ}$  abgekühlt, und mehrere Stunden lang so kalt erhalten, wobei sich festes Naphthalinchlorid ausschied. Die Flüssigkeit wurde davon abgegossen und destillirt. Anfanglich ging viel Chlorgas dabei weg. Darauf destillirte Oel über, begleitet von Chlorwasserstoffsäuregas. Der Rückstand in der Retorte wurde am Ende zähe und braun. Dann wurde die Destillation beendet.

Das destillirte Oel wurde allmählig mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure gemischt, umgeschüttelt, und dieses so lange fortgesetzt, als ein neuer Zusatz von Schwefelsäure noch Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas veranlasste. Darauf wurde die Schwefelsäure abgeschieden und das Oel mit Wasser gewaschen. Als die Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure austrieb, nahm sie aus dem Oel eine Substanz auf, von der sie eine Rosenfarbe bekam. Diese Substanz wurde aus der Säure durch Alkali gefällt; sie besass einen unerträglichen Geruch. Mit ihr wurden keine weitere Versuche angestellt, wiewohl sie durch ihre basischen Characteren ein weit höheres Interesse darzubieten schien, als der von der Schwefelsäure nicht aufgenommene Theil.

Dieser letztere wurde mit flüssigem kaustischem Ammoniak gemischt, und davon in eine weisse, halbfeste Masse verwandelt, aus welcher kochendes Wasser ein Ammoniaksalz auszog. Das Ungelöste war ein braunes Oel, welches mit

neuem Ammoniak eine neue Portion des Ammoniaksalzes lieferte, und ein braunes Oel zurückliess, auf welches Ammoniak nicht mehr wirkte.

Das Ammoniaksalz schoss in Körnern an. Dieses Salz besteht aus 2 verschiedenen Ammoniaksalzen, die mit einer rothbraunen Substanz verunreinigt sind, welche mit einigen wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure ausgefällt werden konnte. Als hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure so vermischt wurde, dass sie deutlich sauer war, fiel ein Coagulum von beiden Säuren daraus nieder, welches geronnener Milch glich; dieses wurde auf einem Filtrum gewaschen, getrocknet und durch Destillation vollkommen gereinigt.

Zur Trennung der Säuren wurde es hierauf mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, und allmählig Natron zugesetzt in dem Maasse, als es gesättigt wurde, und, als bei fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit sich alkalisch erhielt, hatte das Natron die eine Säure aufgenommen, während die andere in Gestalt eines Oels zurückblieb. Aus dem Natron wurde die Säure wieder durch Salpetersäure gefällt. Diese Säure hat den Namen *Acide chlorophénisique* erhalten. Sie besitzt folgende Eigenschaften: Farblos, schießt in rhombischen, nadelförmigen Prismen an, besitzt einen widrigen Geruch, welcher sehr langsam von den Händen verschwindet, und sich mehrere Tage lang erhalten kann, zur unangenehmen Beschwerde auch für Andere. Sie schmilzt bei  $+ 44^{\circ}$  und geräth bei  $+ 250^{\circ}$  ins Sieden, wobei sie vollkommen sublimirt wird in Tropfen, die zu Gruppen von Nadeln erstarren. Sie wird

wenig von Wasser gelöst; wird das Wasser aber mit ein wenig Spiritus gemischt und dann damit gekocht, so löst sich die Säure darin auf und schiesst beim Erkalten in langen Nadeln wieder daraus an. Von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht gelöst. Aus der Lösung in Alkohol fällt Wasser Tropfen, die Alkohol enthalten, und erst allmählig erstarren, wenn Wasser den Alkohol aufnimmt. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken nicht darauf. Salpetersäure aber zersetzt sie in eine neue krystallinische, sehr flüchtige Verbindung. Chlor zersetzt sie in der Wärme. Diese Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	35,94	12	35,34
Wasserstoff . . .	1,99	8	1,93
Chlor . . . . .	50,00	6	51,17
Sauerstoff . . . .	12,07	3	11,56.

Atomgewicht = 2595,11. Aber dieses ist wasserhaltige Säure =  $C^{12} H^8 Cl^6 O^2 + H$ , und als ihr Barytsalz analysirt wurde, fand sich das Atomgewicht = 2482,4, und der Barytgehalt des Salzes fiel nach dem Versuch zu 27,99 und nach der Rechnung zu 27,81 aus.

Die Salze dieser Säure verbrennen mit dem Geruch der Säure, und lassen das Radical der Base mit Chlor verbunden zurück. Die Salze der stärkeren Basen lassen bei der trocknen Destillation Chlorür und Kohle zurück, während der grösste Theil der Säure unverändert übergeht, wobei  $\frac{1}{2}$  der Säure die Kohle und das Chlorür in der Retorte zurück zu lassen, und deren Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser mit  $\frac{1}{2}$  der Säure



überzugehen scheint. Inzwischen scheint diese Angabe unter keiner anderen Bedingung möglich als dass zugleich Kohlensäure entwickelt werde auf Kosten des Sauerstoffs der Base. Die Lösungen dieser Salze in Wasser werden durch Säuren coagulirt; selbst scheidet Kohlensäure ein wenig von der Säure ab. Die Salze von *Kali* und *Natron* sind leichtlöslich; das letztere krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Das *Barytsalz* ist schwerlöslich, kann aber auch in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Das *Ammoniaksalz* wird während dem Verdunstensauer, und krystallisirt in feinen und kurzen, ziemlich schwerlöslichen Nadeln, die in dem Aufbewahrungsgefäß leicht sublimirt werden, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden. Dieses Salz besteht nach Laurent's Analyse aus 1 Doppelatom Ammoniumoxyd, 2 Atomen Säure und 3 Atomen Wasser =  $\text{NH}_4 + 2\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6\text{O}^2 + 3\text{H}$ . Mit *Thonerde* bildet sie eine weisse gelatinöse, mit *Eisenoxydul* eine weisse, mit *Eisenoxyd* eine röthliche, mit *Bleioxyd* und *Quecksilberoxyd* eine weisse, und mit *Silberoxyd* eine gelbe Verbindung; alle sind unlöslich. Die letztgenannte wird beim Kochen grünlich.

Laurent macht sich über diese Säure die Vorstellung, dass sie ein Radical habe, welches er chlorophénise nennt, und welches bestehe aus  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6$ , entstanden aus  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}$ , worin 6 Atome Wasserstoff durch 6 Atome Chlor ersetzt seien. Um dieses Radical in isolirter Gestalt darzustellen, sättigte er Benzin mit Chlorgas im Sonnenlichte, und erhielt Krystalle von Chlorbenzin, die mit den vorher bekannten gleiche Zusammensetzung hatten,

nlich  $\text{CH} + \text{Cl}$ , welches Laurent multiplicirt mit 6 zu  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Cl}^{12}$ ; aber diese schmolzen erst bei  $+135^\circ$  bis  $+140^\circ$  (während dagegen die gewöhnlichen bei  $+50^\circ$ ), und bildeten sehr platte rhombische Prismen. Wenn diese in einer kochenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wurden, so fiel durch Wasser daraus ein farbenloses Oel nieder, welches schwerer als Wasser war, unverändert destillirt werden konnte, sich in Alkohol und Aether löste, und sich durch Chlor, Schwefelsäure und Kali nicht veränderte. Es bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	39,87	12	40,20
Wasserstoff . . . .	1,72	6	1,64
Chlor . . . . .	58,39	6	58,16.

Es ist also Chlorophènise. Laurent scheint dieser Gelegenheit vergessen zu haben, dass Isomerien gibt, und dass eine gleiche Zusammensetzung nicht immer einen identischen Körper bezeichnet; diese neue Verbindung kann also vielleicht richtiger mit  $\text{C}^4\text{H}^2 + \text{Cl}$  ausgedrückt werden, Tetradylchlorid, und scheint das Chlorür von einem Radical zu sein, welches eine einfachere Zusammensetzung hat, mit einem Worte, nichts anderes spricht dafür, dass es Chlorophènise ist, dass durch eine hinreichend vielfache Multiplikation der Atome dieselben Zahlen wie in dem Aether herauskommen. Die Nomenclatur gründet sich darauf, dass er an die Stelle des Wortes Benzins Phène, von *φαίνω* ich leuchte, setzt, aus dem Grunde, weil Benzin seiner Meinung nach in den Gasen enthalten ist, welche Gaslicht geben.

Wenn man nun, anstatt mit Laurent eigen-

ähnliche Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff anzunehmen, bei denen die Atome des genannten gegen Chlor und andere Salzbilder tauscht werden, einen Augenblick in Ueberlegung zieht, dass die von Laurent untersuchten rein vielleicht von einer ähnlichen Beschaffenheit seien, wie die Benzoëschwefelsäure, Benzidischwefelsäure u. s. w., z. B. wenn sie zusammengesetzt wären aus  $C^6H^3Cl^2 + C^6H^3O^2$ , worin das erste Glied mit Wasser und Salzbasen verbunden wird, so dass z. B. die Formel des Kalisalzes =  $(C^6H^3O^2) + (C^6H^3Cl^2)$  wird, so enthält in den Gliedern das Hexatriyl Aequivalente Sauerstoff und Chlor; dadurch fällt die wunderliche Lehre von diesen chlorhaltigen Radicalem, und die Verbindungen gehen zu einer interessanten Klasse von Körpern über, für welche die Wissenschaft analoge Verbindungsarten

Acide chlorophénésique nennt er die Säure, welche als ein Oel zurückbleibt und von kohlensaurem Natron nicht zu zersetzen vermag. Sie verbindet sich mit Ammoniak, hat aber so wenig Verwandtschaft dazu, dass dieses ganz wegdestillirt. Mit Salpetersäure bildet sie dieselbe flüchtige Verbindung, wie die vorhergehende. Laurent gibt dafür die Formel =  $C^{12}H^8Cl^2$ ,  $H = C^6H^4Cl^2 + C^6H^4O^2H$ , worin das zweite Glied Hexatetryl genannt werden kann. Aber dabei hielt sie 2 Procent Chlor zu viel und 1 Procent Kohlenstoff zu wenig. Er glaubt, dass dies eine Einmischung von Acide chlorophénésique herrühre und führt zur Stütze seiner Meinung an, dass die Acide chlorophénésique durch mehr

In die letztere verwandelt werde, und dass saures Chlorophenisat von Ammoniak bei der trocknen Destillation Salmiak und die beiden nun angeführten Säuren liefere, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks Chlor aufnehme, und den Wasserstoff in der Chlorophenissäure wieder ersetze, welche dabei wieder in Chlorophenissäure zurückgehe. Die praktische Untersuchung dieser Arbeit ist von Werth und hat unsere Kenntnisse bereichert, wenn wir auch nicht durch den theoretischen Faden gewonnen haben, welcher durch sie hindurch geht.

Fremy \*) hat gefunden, dass Metaoleinsäure oder Hydrooleinsäure (S. 282.) der trocknen Destillation bei gelinde gesteigerter Hitze unterworfen, beide auf gleiche Weise zersetzt werden; Kohlensäuregas, Wasser und Kohlenwasserstoff werden entwickelt, welches letztere in Gestalt eines Oels auf dem Wasser der Vorlage schwimmt. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von zweien, procentisch gleich zusammengesetzten, aber ungleich flüchtigen. Der eine kocht bei  $+55^{\circ}$  und den andere bei  $+110^{\circ}$ . Der ersteren hat er Oleéne und den anderen Elaéne genannt. Man destillirt sie noch einmal, wobei ein weniger flüchtiges Brenzöl in der Retorte zurückbleibt. Darauf werden sie mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat geschüttelt, welches fette Säuren, die eingemischt sein können, wegnimmt, und dann müssen sie durch wiederholte Destillationen von einander geschieden werden, bis man Portionen davon erhält, die einen unveränderlichen Siedepunkt haben. Das Oleéne ist farblos, leicht flüssig, riecht durch-

Oleéne und  
Elaéne.

\*) Annal. der Pharm. XX, 63.

dringend, arsenikartig, Ekel erregend, schwimmt auf Wasser, kann entzündet werden und brennt mit klarer, an den Kanten grünlicher Flamme, kocht bei  $+ 55^{\circ}$ . Sein Gas hat ein specif. Gewicht  $= 2,875$  bis  $3,02$ . Von Wasser wird es wenig aufgelöst, leicht aber von Alkohol und Aether. Schwefelsäure wirkt nicht darauf. Chlor verbindet sich damit zu einem liquiden Körper von ätherartigem Geruch. Es besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff, in Gasform wird es aber ausgemacht von

3 Volumen Kohlenstoffgas . . . . .	2,5284
6 Volumen Wasserstoffgas . . . . .	0,4128
Verdichtet zu einem Volum . . . . .	2,9412

Das Elaéne unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch einen höheren Siedepunkt und durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Uebrigens ist sein Ansehen und Geruch gleich. Sein specif. Gewicht ist in Gasform  $= 4,488$ , und seine Zusammensetzung umfasst doppelt so viele Atome Wasserstoff als Kohlenstoff. Es verbindet sich mit Chlor zu einer liquiden Chlorverbindung, die schwerer als Wasser ist, und ätherartig riecht. Diese wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . . .	56,5	10	57,4
Wasserstoff . . . . .	9,3	20	9,4
Chlor . . . . .	33,3	2	33,2

Daraus folgt, dass sein Atom besteht aus  $10C + 20H$ . Damit stimmt aber nicht das specif. Gewicht seines Gases überein, worin vermuthlich ein Wägungsfehler ist; weil es nach der Rechnung  $4,904$  wiegen müsste, was um  $0,496$  von dem Versuche abweicht.

Hünefeld<sup>1)</sup> hat versucht, die schädliche Substanz aufzufangen, welche von unvollständig ausgebrannten Köhlen entwickelt wird, und das bewirkt, was man Kohlendunst nennt. Er hat die Kohle in ein Gefäß von Eisen gelegt, welches von Aussen erhitzt wurde, und leitete einen Strom von Luft zuerst über Kohlen und dann durch eine Lösung von kohlensaurem Natron, woraus er dann nach Sättigung mit Weinsäure eine dadurch abgeschiedene Substanz abdestillirte, die auf's Neue durch Sättigung mit Alkali, Abdunstung und Umdestillirung concentrirt werden konnte. Er gibt an, auf diese Weise eine flüchtige, farblose Säure erhalten zu haben, die nach Kohlendunst gerochen, deren Einathmung Schwindel, Kopfschmerzen u. s. w. bewirkt habe. Er nennt sie *Kohlenbrandsäure*; die Versuche aber sind bis jetzt zu unbestimmt, um darauf vertrauen zu können.

Flüchtige  
Substanz im  
Kohlendunst.

Fauré<sup>2)</sup> hat die Guacoblätter analysirt; Pflanzenana-  
O Henry<sup>3)</sup> die Wurzel von Rheum australe, lysen.  
Brandes<sup>4)</sup> die Rhabarberwurzel; Quevenne<sup>5)</sup>  
die Wurzel von Polygala virginiana; Boussin-  
gault<sup>6)</sup> den Pisang; Oleggio<sup>7)</sup> das Lignum  
guajaci; Rump<sup>8)</sup> den Petersiliensamen; Kel-  
ler<sup>9)</sup> die Radix imperatoria; Wittstein<sup>10)</sup>

- 
- 1) Journal für pract. Chemie VII, 29.
  - 2) Journ. de Pharm. XXII, 291.
  - 3) Ebendas. 393.
  - 4) Archiv. der Pharm. VI, II.
  - 5) Journ. de Pharm. XXII, 450.
  - 6) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 295.
  - 7) Daselbst II, 355.
  - 8) Buchn. Repert. 2 R. VI, 1.
  - 9) Buchn. Repert. 2 R. VI, 318.
  - 10) Buchn. Repert. 2 R. VII, 145.

die *Radix aristolochiae hystericæ*; Brandes <sup>1)</sup>  
 das Samenmehl der *Calla æthiopica*; Tromms-  
 dorff <sup>2)</sup> die Wurzel von *Ligusticum levisticum*;  
 Widnmann <sup>3)</sup> die Wurzel von *Convolvulus*  
*purga*; Poley <sup>4)</sup> die Rinde von *Berberis vulga-*  
*ris*; Buchner d. J. <sup>5)</sup> verschiedene Cactéen.

---

<sup>1)</sup> Pharm. Centralblatt, 1836, 111.

<sup>2)</sup> Pharmac. Centralblatt, 1836, 129.

<sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 1836, 177.

<sup>4)</sup> Pharmac. Centralbl. 1836, 561.

<sup>5)</sup> Pharmac. Centralbl. 1836, 580.

---

## *Thierchemie.*

Hünefeld \*) hat gezeigt, dass Blutroth die **Blutroth** Eigenschaft besitzt, von Aether aufgenommen zu werden, gleichwie Eiweiss, womit es ausserdem so nahe verwandt ist. Nimmt man einen Blutkuchen aus dem Serum, und wäscht das letztere mit Wasser gut ab, wobei eine Portion Blutroth zugleich mit aufgelöst wird, legt hierauf Stücke davon in Aether, und schüttelt ihn damit, so färbt sich derselbe schön roth. Nachdem er sich geklärt hat, ist er ein rothes Liquidum, welches sich unter dem Microscop vollkommen homogen zeigt. Nach freiwilliger Verdunstung hinterlässt es einen rothen, nach frischem Blut riechenden Rückstand. Ueberlässt man sie eine Zeitlang in einem verschlossenen Gefäss sich selbst, so geht der Farbstoff allmählig in den coagulirten Zustand über, und scheidet sich zuerst pulverförmig und hierauf gallertartig aus dem Aether ab. Auch aus Alkohol wird das meiste aufgelöste Blutroth in coagulirtem Zustand abgeschieden. Kohlensaures Natron ertheilt der Aetherlösung eine tiefere rothe Blutfarbe. Phosphorsäure und Essigsäure ändern die Farbe, ohne etwas zu fällen. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser-

---

\*) Journ. für pract. Chemie. VIII., 547.



stoffsäure fällen die Blutrothverbindungen dieser Säuren mit brauner Farbe.

Eiweiss und  
Faserstoff.

Lassaigne \*) hat die Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorid untersucht. Sie enthält 6,45 von dem letzteren auf 93,55 des ersteren, was Lassaigne zu 1 Atom Sublimat auf 10 Atome Eiweiss berechnet. Sie enthält nicht Chlorür und verändertes Eiweiss, wie man behauptet hat, denn in dem Fällungs-Augenblicke wird keine Chlorverbindung abgeschieden. Diese Verbindung ist in den Auflösungen der Chlorüre der alkalischen Metalle auflöslich. Der Faserstoff gab eine ganz analoge Verbindung mit Quecksilberchlorid.

Eiweiss, lös-  
lich in Koh-  
lensäure.

Bird \*\*) hat gezeigt, dass Kohlensäure, gleichwie Phosphorsäure und Essigsäure, die Eigenschaft hat, Eiweiss aufzulösen. Wird Blutwasser mit ein wenig kaustischem Alkali und Wasser gemischt und erhitzt, so dass das Eiweiss in den coagulirten Zustand übergeht, und hierauf in die filtrirte Lösung Kohlensäuregas eingeleitet, so wird zuerst Eiweiss gefällt, in Gestalt eines feinen weissen Pulvers, hierauf aber wieder aufgelöst, wenn das Einleiten des Kohlensäuregases fortgesetzt wird. Daran hat die Gegenwart des Alkalis keinen Theil, denn, wenn die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage abgegossen und dieser mit Kohlensäure haltigem Wasser übergossen wird, so löst sich das gefällte Eiweiss auch hierin auf. Auch das Eiweiss, welches durch Alkohol aus dem Serum gefällt und wohl

\*) Journ. de. Ch. Med. 2de Ser. II, 446, 458.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 409.

ausgewaschen worden ist, löst sich in Kohlensäure haltigem Wasser. Diese Lösungen verhalten sich gegen Reagentien ganz so, wie die Lösung des Eiweisses in Essigsäure, und durch Kochen oder Abdunsten werden sie gefällt, während die Kohlensäure weggeht. Bird hat gezeigt, dass das mit Alkohol gefällte Eiweiss in Wasser völlig unlöslich ist, und es mehr von dem zweifach kohlensauren, als einfach kohlensauren Natron aufgelöst wird, vermuthlich aus dem Grunde, weil es ein Doppelcarbonat bildet.

Die im vorigen Jahresbericht S. 382 angeführten Versuche von Eberle über den Verdauungs-  
 Process sind von Schwann \*) fortgesetzt worden. Sie bestätigen Eberle's Resultate, dass eine katalytische Mitwirkung Statt habe. Schwann glaubt eine eigenthümliche Substanz entdeckt zu haben, welche diese Wirkung besitzt, und welche bei der Verdauung wirkt, wie das Diastas bei der Verwandlung der Stärke in Zucker. Diese Substanz nennt er *Pepsin*. Sie konnte bis jetzt noch nicht isolirt werden. Um einen künstlichen Magensaft zu erhalten, mischt man Wasser mit 2½ Procent Chlorwasserstoffsäure von 1,13 spec. Gewicht, digerirt damit die Schleimheit des Magens 24 Stunden lang, und filtrirt. Dieses besitzt nun, wie Magensaft, ein Auflösungsvermögen für Nahrungsstoffe. Wird die Säure darin genau mit Alkali gesättigt, so hat es einen grossen Theil seines Auflösungsvermögens verloren, behält aber andere Eigenschaften, z. B. die, wie Lab auf Käsestoff zu wirken. Wird dann diese

Verdauungs-  
 process.  
*Pepsin*.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 358.

neutrale Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag gewaschen und zersetzt durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche das Auflösungsvermögen völlig wieder hat. Das Pepsin ist also zugleich mit dem Chlor durch das Bleisalz ausgefällt worden. Das Pepsin erträgt nicht die Behandlung mit Alkohol, oder die Erhitzung bis zum Kochen, ohne Verlust der Eigenschaft, katalytisch zu wirken. Auch wird es durch Gegenwart von schwefligsauren Salzen zerstört. Wiewohl Eiweiss, Faserstoff und Käsestoff von Chlorwasserstoffsäure ohne Gegenwart von Pepsin aufgelöst werden, so ist doch diese Auflösung von anderer Beschaffenheit. Sie besteht nämlich nur in der Bildung von neutralen, in Wasser löslichen Verbindungen dieser Körper; wenn dagegen das Pepsin vorhanden ist, so werden sie in einer Flüssigkeit aufgelöst, die nur  $\frac{1}{8}$  von der Menge von Säure enthalten, welche zur Auflösung sonst nöthig ist; und das Aufgelöste ist nicht mehr blos chlorwasserstoffsaures Eiweiss oder Faserstoff, sondern daraus entstehen andere Körper, welche Schwann unrichtig Osmazom und Speichelstoff nennt, nach dem gewöhnlichen Gebrauch, sogleich mit dem Namen einer bekannten Substanz etwas zu bezeichnen, von dem man glaubt, dass es im Aeusseren damit übereinkomme; ein Gebrauch, wodurch sich das Wort Osmazom noch erhalten hat, obgleich ich gezeigt habe, dass es aus 14 besonderen Körpern besteht. In der Auflösung des Faserstoffs (Fleischs) zeigte sich eine kleine Portion regenerirten Eiweisses in nicht coagulirtem Zustande. Diese Versuche, welche von einem

Naturforscher angestellt worden sind, der sich eigentlich der Anatomie gewidmet hat, konnten nicht mit der, wenn ich so sagen darf, abgeschliffenen chemischen Gewandtheit ausgeführt werden, wie sie von einem Chemiker von Profession zu erwarten ist; aber sie machen ihrem Verfasser grosse Ehre, und verdienen fortgesetzt und erweitert zu werden. Wenn es glückte, das vermuthete Pepsin zu isoliren, so würde diese Untersuchung dadurch wahrscheinlich sehr bedeutend erleichtert sein.

Müller \*) ist bei einer Untersuchung des Bau's der Knochen und Knorpel, welche für die Physiologie dieser Organe von der grössten Wichtigkeit ist, zu Resultaten gekommen, die auch in rein chemischer Hinsicht merkwürdig sind. In Betreff des Anatomisch-Physiologischen, was ausserhalb des Zwecks dieses Jahresberichts liegt, muss ich auf die Abhandlung verweisen. Er hat gezeigt, dass die Organe, welche durch fortgesetztes Kochen in Leim verwandelt werden, gelatinirende Körper von zweifacher Art hervorbringen. Er hat die Eigenschaften dieser studirt, so dass sie von einander unterschieden, selbst quantitativ geschieden werden können. Diese sind:

Knochenleim  
und  
Knorpelleim.

1) *Knochenleim, Colla.* Dieser wird aus Knochen, Sehnen, Häuten und Membranen erhalten. Er bildet den gewöhnlichen Tischlerleim, die Hausenblase u. s. w. Seine chemischen Eigenschaften sind: Eine warme Lösung desselben, welche einige Procent davon enthält, gelatinirt

beim Erkalten; er wird gefällt durch Alkohol, Chlor, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Platin-oxyd, Platinchlorid und durch Gerbsäuren. Dagegen bleibt seine Lösung klar mit Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, essigsaurem Bleioxyd, Alaun, schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Eisenoxyd. Entsteht bisweilen durch das letztgenannte nach einer Weile ein Niederschlag, so löst er sich beim Erwärmen wieder auf. Diese Leimart ist es, welche bisher bekannt und untersucht gewesen ist.

2) *Knorpelleim, Chondrin*. Dieser wird aus Knorpeln (mit Ausnahme der fibrösen) erhalten, sie müssen jedoch 12 bis 48 Stunden lang gekocht werden, wenn sie sich vollkommen in Leim verwandeln sollen. Dieser Leim gibt eine wenig gefärbte Auflösung, die aber, gleichwie die des vorhergehenden, zu einer Gelée erstarrt. Nach dem Trocknen ist er weniger gefärbt, wie der Tischlerleim. Die Eigenschaften, welche ihn von dem Knochenleim unterscheiden, sind: Seine Auflösung wird gefällt durch schwefelsaure Thonerde, Alaun, Essigsäure, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd, welche den Knochenleim nicht fällen. Uebrigens wird er auch durch die beim Knochenleim für diesen aufgezählten Fällungsmittel gefällt. Die Niederschläge mit den beiden Thonerdesalzen sind am reichlichsten, und bilden grosse, dichte, weisse Flocken, welche leicht zusammen backen. Die mit diesen Salzen ausgefällte Flüssigkeit enthält nachher nichts Gelatinirendes mehr. Der Niederschlag mit Essigsäure ist feiner vertheilt, und macht die Flüssigkeit milchig. Die Niederschläge mit essigsaurem Bleioxyd und

schwefelsaurem Eisenoxyd sind flockig. Es ist nur wenig Thonerdesalz nöthig, um allen Knorpelleim aus seiner Lösung auszufällen. Der Niederschlag ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, aber auflöslich in einem Ueberschuss des Thonerdesalzes. Auch ist er löslich in größeren Mengen hinzugesetzten Kochsalzes, essigsauren Kalis oder Natrons. Dasselbe ist der Fall mit dem Niederschlage, welchen Essigsäure gibt. Der Niederschlag von essigsaurem Bleioxyd wird in mehr hinzugesetztem Fällungsmittel aufgelöst. Der Niederschlag von schwefelsaurem Eisenoxyd wird nicht von einem Ueberschuss dieses Fällungsmittel wieder aufgelöst, wohl aber in der Wärme. Chlorwasserstoffsäure, in höchst kleiner Menge zugesetzt, fällt den Knorpelleim; ein wenig mehr klärt die Lösung wieder. Diese Verhältnisse können so erklärt werden, dass sich diese Körper mit dem Knorpelleim in zwei Verhältnissen verbinden, von denen das eine mit dem Leim im Maximum unlöslich oder schwer löslich, das aber mit Leim im Minimum in Wasser löslich ist. Die Verbindung des schwefelsauren Eisenoxyds mit Leim im Minimum scheint in kaltem Wasser nicht, aber in warmem Wasser löslich zu sein. Die lösliche Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure wird nicht durch Cyaneisenkalium getrübt.

Müller hat eine Menge von Geweben in Rücksicht auf die Leimart, welche sie beim Kochen hervorbringen, untersucht. Das Corium, die Sehnen, die Cornea, die fibrösen Knorpel geben Knochenleim. Der gewöhnliche Knorpel liefert Knorpelleim. Die elastischen Gewebe (z. B. die

faserige Membran der Arterien) liefern durch sehr lange fortgesetztes Kochen eine Art Leim, welche dem Knorpelleim ähnlicher ist, als dem Knochenleim. Er wird nicht durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt, aber wohl durch Essigsäure und Thonerdesalze. Der Knochenknorpel liefert vor der Ossification Knorpelleim, nachher Knochenleim. Durch krankhafte Verwandelung in wahre Knorpel liefern sie Knochenleim, anstatt Knorpelleim. Im Allgemeinen gibt das Gewebe, worin Knochenerde abgesetzt ist, Knochenleim. Die Horngebilde und die Schale der Crustaceen liefern beim Kochen keine dieser Leimarten. Die Knochen, welche in der Osteomalacie die Knochenerde verloren haben, sind in einen ganz andern Körper übergegangen, und geben, wenn sie durch Kochen theilweise aufgelöst werden, weder Knochenleim, noch Knorpelleim, sondern eine andere Substanz. In einer Knochenkrankheit, einer Art Knochengeschwulst, die Müller Enchondrom nennt, war Knorpelleim vorhanden.

Müller hat ferner die Structur und die chemischen Eigenschaften der knorpelähnlichen Knochen der Knorpelfische untersucht. Durch lange fortgesetztes Kochen lassen sie sich zu einem Liquidum auflösen, welches nicht gelatinirt, aber sehr wohl leimt, und darin analoge Reactionen mit Knorpelleim zeigt, dass es durch Thonerdesalze gefällt wird; durch essigsäures Bleioxyd und Alkohol wird es aber nur getrübt. Chlorwasserstoffsäure, Gold-, Platin- und Silbersalze trüben die Auflösung nicht.

Die organische Substanz in den ossificirten Fischknorpeln und den Rückenwirbeln wird beim

langsamen Kochen wohl aufgelöst, gelatinirt aber nicht, wird gefällt durch Gerbsäure, aber nicht durch Alaun und Essigsäure; sie gleicht also mehr dem Knochenleim.

Eine speciellere Analyse dieser Knorpel ist von Marchand \*) angestellt worden.

In den Rückenwirbeln von *Squalus cornubicus* fand er:

Animalische verbrennliche Substanz . .	57,07
Phosphorsaure Kalkerde . . . . .	32,46
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	1,87
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	2,57
Phosphorsaure Talkerde . . . . .	1,03
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,80
Chlornatrium . . . . .	3,00
Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde, Eisen, Verlust . . . . .	1,20
	<u>100,00</u>

Knorpel (pflasterförmiger) von einem grossen Rochen:

Verbrennliche thierische Substanz . . .	78,46
Phosphorsaure Kalkerde . . . . .	14,20
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	2,61
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	0,83
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,70
Chlornatrium . . . . .	2,46
Fluorcalcium, phosphorsaure Talkerde, Verlust . . . . .	0,74
	<u>100,00</u>

Ein sogenannter hyalinischer Knorpel gab beim langen Kochen Leim, dessen Art nicht be-

\*) Poggend. Annal. XXXVIII, 353.



stimmt ist, und hinterliess beim Verbrennen einige Procent Asche.

Bei diesen Analysen muss bemerkt werden, dass die schwefelsaure Kalkerde und das schwefelsaure Natron durch die Verbrennung auf Kosten des Schwefels in der thierischen Substanz hervor gebracht sind. Gewöhnlich gebrannte Knochen enthalten Schwefelsäure, aber frische, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Knochen geben nicht die geringste Reaction darauf.

Harn.

Morin \*) hat eine lange Arbeit über den Harn herausgegeben, welche ich hier ganz unerwähnt gelassen haben würde, wenn sie nicht in einer unserer ersten chemischen Zeitschriften aufgenommen worden wäre. Diese Arbeit, welche den Zweck hat; zu zeigen, dass in dem Harn nicht Harnstoff, sondern eine andere Substanz, die Morin *Uril* nennt, enthalten sei, gehört gewiss zu den schlechtesten chemischen Productionen, die dem Publicum mitgetheilt worden sind. *Uril* und *Amid* sind gleich zusammengesetzt, nämlich  $= \text{NH}^2$ , salpetersaurer und oxalsaurer Harnstoff sind Verbindungen der Oxalsäure und Salpetersäure mit *Amid* und Kryställwasser, so wie endlich das in dem Harn enthaltene eine Verbindung von *Amid* mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser ist.

Milch.  
Stutenmilch.

Lassaigne \*\*) hat die Stutenmilch einer sehr oberflächlichen Untersuchung unterworfen. Ihre Farbe war weissgelb, ihr Geruch stark, ihr Geschmack salzartig, schleimig; specif. Gew. = 1,021. Sie reagirte auf freies Alkali. Sie gab

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 5.

\*\*) Journ. de Ch. Medic., 2de Ser. II, 87.

nicht mehr, als  $\frac{1}{2}$  Procent Rahm, wenn sie stehen gelassen wurde, und enthielt  $92\frac{1}{2}$  Procent Wasser, folglich  $7\frac{1}{2}$  Procent fester Substanzen, welche in einer, zwischen Käse und Eiweiss stehenden Substanz, in einer gummiähnlichen Substanz, sehr wenigem Milchzucker, kohlensaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und salzsaurem Natron, Kali und Knochenerde bestanden.

Peligot\*) hat die Eselsmilch untersucht, wie-  
wohl nicht mit der Genauigkeit, welche man wohl von diesem ausgezeichneten Chemiker erwarten konnte. Die Methode war folgende: Die Milch wurde dem Gewichte nach bestimmt und im Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wurde in demselben Gefäss mit Aether behandelt, was der Aether auszog, wurde durch Wägung des Gefässes aufs Neue dem Gewichte nach bestimmt, und *Butter* genannt. Darauf wurde Wasser zugesetzt; das, was dieses auszog, wurde *Milchzucker* genannt, und dem Gewichte nach durch neue Wägung der ungelösten Masse bestimmt. Das, was nun ungelöst geblieben war, wurde *Käse* genannt. Unorganische Salze, welche nur in geringer Menge vorhanden sind, wurden ganz bei Seite gelassen; aber die andern Substanzen, welche noch in der Milch enthalten sind, wurden in der Eselsmilch als gar nicht vorhanden betrachtet. Als Zweck der Untersuchung führt Peligot an, dass er habe erforschen wollen, welche Veränderung die Milch nach verschiedenen Arten von Futter erleide. Das spec. Gewicht der Esels-

Eselsmilch.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 432.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

milch fand er  $\approx$  1,030 bis 1,035. Nach einer M  
telzahl fand er darin:

Butter . . . . . 1,29

Käse . . . . . 1,95

Milchzucker . . . 6,29

Wasser . . . . . 90,47.

Wurde die Eselin mit Möhren gefüttert, a  
enthielt die Milch nach einem Monat 92 Procent  
Wasser; ihr eingekochter Rückstand war oran  
gefarben und roch nach Möhren.

Nach einer gleich lange fortgesetzten Füt  
rung mit rothen Rüben enthielt die Milch m  
89,77 Procent Wasser. Mit Kartoffeln gefüttert,  
enthielt die Milch 90,71 Procent Wasser und m  
1,2 Procent Käse. Mit 16 Pfund Hafer und 1  
Pfund Luzern im Tage gefüttert, wurde der Ge  
halt an Wasser 90,63, an Butter 1,4, an Käse  
1,55 und an Milchzucker 6,42 Procent. Peligot  
fand ferner, dass die Milch, welche zuerst nach  
geschehenem Melken gesammelt wird, viel rei  
cher ist, als wenn die Milch länger in der Brust  
zurückgehalten worden war. 1½ Stunde nach dem  
Melken enthielt sie 88,34 Procent Wasser, 6 Stun  
den nachher 90,63 Procent und 24 Stunden nach  
her 91,43 Procent. Die Milch, welche auch am  
und dasselbe Mal gemolken wird, ist zu Anfang  
am wasserhaltigsten und gegen das Ende des  
Melkens am reichsten an Rahm, aus dem Grunde,  
weil der Rahm in den Brust - Gefäßen oben  
aufschwimmt. Peligot fand, dass Jodkalium  
welches eingegeben werde, sich nachher in der  
Milch wiederfindet, so wie auch Kochsalz und  
kohlensaures Natron. Von Quecksilberchlorid  
aber, welches von 5 bis 12 Gran täglich eingegeben

Eselin und einer Ziege eingegeben wurde, konnte nachher nicht die geringste Spur von Quecksilber in der Milch entdeckt werden.

Bekanntlich hat sowohl die Stutenmilch wie die Eselsmilch die Eigenschaft in Weingährung überzugehen, was mit anderer Milch nicht der Fall ist. Sonderbar genug haben weder Lassaigne noch Peligot ihre Aufmerksamkeit hierauf gerichtet, um die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens zu ermitteln.

Vogt\*) hat die Liquor amnios einer Stute im dritten Monate ihrer Schwangerschaft untersucht. Die war gelblich, klar, schmeckte salzig, reagirte nicht sauer und nicht alkalisch. Spec. Gewicht = 1,0051. Nach dem Eintrocknen bei + 110° hinterliess sie 1,45 Procent Rückstand. Die Hälfte dieses Rückstandes (0,778) war in Alkohol löslich. Diese Lösung enthielt keine Spur von Harnstoff, und wurde durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch Gerbsäure gefällt. Der Rest war Eiweiss 0,124, Kochsalz (0,531) und ein wenig Gyps (0,011).

Liquor am-  
nios einer  
Stute.

Liebig und Pelouze\*\*) haben das Stearin aus Hammeltalg analysirt. Seine Bereitung war die von Lecanu angegebene. Sie haben 8 Analysen angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen werde, da das theoretische Resultat durch nur kleine Abweichungen schwankend wird.

Fett.  
Stearin.

	1	2	3	4	5	6
Kohlenstoff	77,13	7,709	76,70	75,981	75,542	76,60
Wasserstoff	12,32	12,38	12,25	12,244	12,388	12,29
Sauerstoff	10,55	10,53	11,05	11,775	12,070	11,11

\*) Ann. der Pharm. XX, 69.

\*\*) Ann. der Pharm. XIX, 264.

7	8	Atome	Berechnet
76,18	76,14	146	76,21
12,37	12,30	286	12,18
11,45	11,56	17	11,61

Es ist demnach zusammengesetzt aus:

1 Atom Glycerin . . =  $6C + 14H + 5O$

2 Atomen Talgsäure =  $140C + 268H + 100O$

2 Atomen Wasser . =  $4H + 2O$

=  $146C + 286H + 170O$

=  ${}_{14}^{6}\ddot{G} {}_{134}^{70}\ddot{S} + H^2 {}_{134}^{70}\ddot{S}$ , Atomgewicht = 1464,12

Es ist also saures talgsaures Glycerin, von analoger Zusammensetzung mit Weinschwefelsäure. Man kann das Wasser darin gegen ein Alkali vertauschen, und auf diese Weise talgsaures Glycerin-Kali hervorbringen, wenn man das Stearin wenig Aether auflöst und die Lösung mit genau so viel Alkohol vermischt, dass ein wenig Stearin ausgefällt wird. Dann erwärmt man das Gemisch und setzt in kleinen Portionen eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, bis das gefällte Stearin verschwunden ist, weil dieses das Zeichen ist, dass weder zu viel noch zu wenig hinzugekommen ist. Beim Erkalten setzt sich ein wenig noch ungesättigten Stearins ab, wovon man die Flüssigkeit abgegossen wird, welche nach dem Verdunsten das verlangte Doppelsalz in ganz deutlichen, kleinen Krystallen zurücklässt. Dieses unterscheidet sich von dem talgsauren Kali nicht allein bedeutend durch seine äusseren Eigenschaften, sondern auch dadurch, dass es mit Säuren unverändertes Stearin abscheidet. Dieses ist gewiss eine der schönsten Proben, welche zum Vorthail der Meinung sprechen, dass die Ockerätherartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren

Euren seien, wiewohl es auf der anderen Seite auch denkbar ist, dass solche Producte von einer alberfolgten Verseifung von der Natur hervor-  
gebracht werden können, ohne dass deswegen  
ed es Oel und jedes Fett in derselben Kategorie  
teht.

L a s s a i g n e \*) hat ein Concrement aus dem  
Gehirn eines alten Pferdes analysirt, welches  
nichts Ungewöhnliches zeigte, als es noch lebte.  
Dieses Concrement bestand aus 58 Procent Cho-  
sterin, welches durch Aether ausgezogen wur-  
de, 39,5 coagulirtem Eiweiss und Membranen,  
in deren Abtheilungen das Eiweiss abgelagert war,  
und 2,5 Procent Knochenerde.

*Krankheits-  
producte.  
Gehirncon-  
crement.*

D o n n é \*\*) hat eine Methode angegeben, um  
eine Einmischung von Eiter im Blute zu erkennen.  
Sie gründet sich auf die Eigenschaft der kausti-  
schen Alkalien, mit Eiter einen aufgequollenen,  
gelatinösen Schleim zu bilden. Diese Eigenschaft  
zeigt der Eiter auch mit kaustischem Ammoniak.  
Wenn daher ein Blut, worin man eine Einmischung  
von Eiter vermuthet, mit kaustischem Ammoniak  
durchgerührt wird, so wird es vollkommen da-  
von aufgelöst, wenn es frei von Eiter ist; ent-  
steht es aber Eiter, so schwillt dieser zu einem  
gelatinösen Körper auf, welcher, wenn seine  
Menge grösser ist, die ganze Masse anfüllt, der  
aber in Klümpchen zu Boden sinkt, wenn seine  
Menge geringer ist. Auch Wasser löst das Blut  
auf, und lässt den Eiter zurück, welcher aus der  
Lösung zu Boden sinkt. Der Eiter kann ausser-

*Eiter im Blut,  
Erkennung  
desselben.*

\*) Annal. de Ch. et de Phys. LXII, 222.

\*\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 351, 563.

dem durch das Microscop erkannt werden. Seine Kügelchen sind fast doppelt so gross, wie die des Bluts. Ausserdem hat D o n n é in dem Eiter, welcher in venerischen Geschwüren (Chanker) gebildet wird, Infusionsthierchen gefunden, welche er für die Ursache der ansteckenden Eigenschaft dieses Eiters hält. Sie finden sich nicht in dem Eiter der Bubonen, und dieser ist auch nicht ansteckend.

Ueber den Unterschied des Eiters von Schleim hat er die Erfahrung mitgetheilt \*), dass, wenn der Schleim mit Ammoniak übergossen wird, man davon ein Liquidum erhält, welches etwas fadenziehend ist; ist aber Eiter darin, so erhält man bei wenig Eiter eine untersinkende, durchscheinende, zusammenhängende Substanz, welche, wenn man sie auszugliessen versucht, ganz mitfolgt; bei mehr Eiter wird die ganze Masse so. Unter dem Microscope zeigt dieselbe Kügelchen, welche in dem Eiter vor dem Zusatze von Ammoniak gefunden werden. Wird Blut mit Eiter gemischt, so coagulirt es zuerst, wie gewöhnlich, nach einigen Stunden löst sich das Coagulum aber auf; das Blut geht katalytisch in eine eiterähnliche Masse über, die auf anderes Blut dieselbe Kraft ausübt.

L a s s a i g n e \*\*) hat Cholesterin im Eiter gefunden. Nach dem Trocknen des Eiters zeigte es sich in krystallinischen Lamellen, die mit kochendem Alkohol ausgezogen werden konnten, und beim Erkalten daraus wieder in weissen La-

\*) Schmidt's Jahrbücher, XIV, 3.

\*\*) Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 581.

nellen, von den gewöhnlichen Eigenschaften des Cholesterins, anschossen.

Ambrosiani\*) gibt an, dass er in dem Blute einer diabetischen Person Zucker gefunden habe. Das Blut wurde mit Wasser verdünnt, bis zum Coaguliren gekocht, filtrirt, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, filtrirt, verdunstet, mit Eiweiss geklärt; worauf es nach erneuerter Verdunstung 1 Unze Syrup von 1 Pfund Blut lieferte. Aus diesem Syrup schoss, wenn er bei + 30 verwahrt wurde, nach einigen Tagen krystallisirter Zucker an, welcher 9 Gran wog. Der übrige Syrup gohr mit Wasser und Hefe. Das Blut von einem anderen Diabetischen gab bei derselben Behandlung keine Spur von Zucker.

Harnzucker  
im Blut.

Marchand\*\*) hat eine hydropische Flüssigkeit, die einer an Bauchwassersucht leidenden Frau abgezapft worden war, analysirt. Sie enthält Harnstoff, welcher aus der eingetrockneten Masse mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde, nach dessen Verdunstung eine Substanz zurückblieb, welche in Wasser gelöst und theils mit Salpetersäure, theils mit Oxalsäure versetzt, Krystalle gab, aus welchen Baryterde und Alkohol den Harnstoff abschieden. Im Uebrigen enthält diese Flüssigkeit:

Harnstoff in  
einer hydro-  
pischen Flüssigkeit.

Eiweiss . . . . .	2,38
Harnstoff . . . . .	0,42
Kohlensaures Natron . . . . .	0,21
Kochsalz . . . . .	0,82

\*) Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 130.  
\*\*) Poggend. Annal. XXXVIII, 356,



Phosphorsaures Natron mit Spuren von	
schwefelsaurem Natron . . . . .	0,06
Steinige Substanz und Verlust . . . . .	0,89
Wasser . . . . .	95,22

Flüssigkeit in  
Peritonitis  
puerperalis.

Bouchardat <sup>1)</sup> hat die Flüssigkeit untersucht, welche sich in den Bauchhöhlen bei Peritonitis puerperalis sammelt, und die man für eine Folge von Milchversetzung gehalten hat. Der Zweck war, Bestandtheile von Milch darin zu finden, aber das Resultat fiel negativ aus.

Schweiss,  
welcher den  
rothen Farbstoff des  
Harns enthält.

Landerer <sup>2)</sup> hat gefunden, dass aus dem rothen Schweiss, welcher sich im Flanell unter den Armhöhlen eines Fieberpatienten sammelt, durch Kochen mit sehr verdünntem Kalihydrat die färbende Substanz ausgezogen werden kann, worauf Schwefelsäure in der Lösung einen rothen Niederschlag bewirkt, welcher ganz der sogenannten rosigen Säure Prout's, die sich während der Fieberparoxysmen gewöhnlich im Harn bildet, ähnlich war. Prichard <sup>3)</sup> hat in einem grünen Schweiss eines kranken Mädchens von 14 Jahren Kupferoxyd gefunden.

Grüner Harn.

Bouchardat <sup>4)</sup> hat einen grünen Harn eines Leberkranken untersucht und darin Bestandtheile der Galle, besonders deren Farbstoff gefunden.

Landerer <sup>5)</sup> hat gefunden, dass Chininsalze, welche von Fieberpatienten genommen werden, mit dem Harn weggehen. Dieselbe Erfahrung hat Vallé <sup>6)</sup> gemacht.

1) Journ. de Pharm. XXII, 42.

2) Buchner's Repert. Z. R. V., 234.

3) Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 115.

4) Journ. de Pharm. XXII, 36.

5) Buchn. Repert. Z. R. V., 231.

6) Buchn. Repert. Z. R. V., 381.

Hünefeld <sup>1)</sup> hat seine Versuche über diabetischen Harn fortgesetzt; in Betreff der Resultate muss ich auf seine Abhandlung verweisen. Diabetischer Harn.

Er hat einen Harnstein beschrieben, welcher aus — Stärke (!) bestand <sup>2)</sup>. Batillat <sup>3)</sup> hat Steine beschrieben, welche aus der Harnblase einer Frau in Menge hervorgekommen und, von denen einer sogar in dem Blasenhalse stecken geblieben war, und mit chirurgischer Hülfe herausgeholt werden musste; in ihren äusseren Characteren und in ihrer Zusammensetzung stimmten sie vollkommen mit gewöhnlichen Gallensteinen überein. Die wahrscheinlichste Meinung über ihre Herkunft war, dass sie durch ein Geschwür, welches die Gallenblase an das Nierenbecken befestigte, in das letztere ausgeleert wurden, und auf diesem Wege in die Harnblase kamen. De Koninck <sup>4)</sup> hat einen Harnstein analysirt, welcher bestand aus:

Phosphorsaurer Ammoniak - Talkerde	83,673
Phosphorsaurem Natron . . . . .	7,310
Kochsalz . . . . .	3,162
Salmiak . . . . .	2,644
Kieselerde . . . . .	0,356
Eiweiss . . . . .	1,120
Löslicher thierischer Substanz . . . .	0,636
Verlust . . . . .	1,099
	<hr/> 100,000

De Koninck bemerkt dabei als eine Ungewöhnlichkeit, die gänzliche Abwesenheit von

<sup>1)</sup> Journal für pract. Chemie, VIII, 549.

<sup>2)</sup> Daselbst VIII, 572.

<sup>3)</sup> Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 593, 653.

<sup>4)</sup> Journal für pract. Chemie IX, 395.

**Kalkerdesalzen.** Man kann hinzufügen, dass die Gegenwart von 14 Procent in Wasser leicht löslicher Salze nicht weniger ungewöhnlich ist. Wackenroder \*) hat einen Blasenstein eines Pferdes analysirt, welcher bestand aus:

Kohlensaurer Kalkerde . . . . .	72,469
Kohlensaurer Talkerde . . . . .	3,522
Schwefelsaurer Kalkerde . . . . .	3,250
Basischer phosphorsaurer Kalkerde	1,916
Verhärtetem Blasenschleim . . . .	17,100
Wasser . . . . .	1,400
	<hr/> 99,657.

**Leber-Concrement.**

Schübler und Michel\*\*) haben ein Concrement beschrieben, welches in einem Tumor cysticus an der Leber eines Menschen gefunden worden ist. Dieses Concrement hatte eine schöne rothe Farbe, wie Mennige, und bestand aus 0,25 eines gelblichen, in Aether löslichen, in Alkohol wenig löslichen, verseifbaren Fetts, und 0,75 eines rothen Farbstoffs mit einer geringen Menge eines in Alkohol löslichen, bräunlichen, schmierigen Fetts. Der rothe Farbstoff war offenbar eine krankhafte Veränderung des Gallenfarbstoffs.. Er wird auf folgende Weise beschrieben: Rothes Pulver, welches in Wasser niedersinkt, gelb abfärbt, in der Wärme nicht schmilzt, sondern verkohlt und aufbrennt. Von Chlor und Schwefelwasserstoff wird es wenig angegriffen. Wasser, Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele wirken wenig darauf. Kochender Alkohol und Terpenthinöl nehmen jedoch etwas

\*) Ann. der Pharmacie, XVIII, 159.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 378.

auf. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure verbinden sich in der Wärme damit zu neutralen Verbindungen, die von Alkohol mit grüner Farbe aufgelöst werden. Mit Schwefelsäure liefert es eine braune Lösung, die durch den Einfluss der Luft grün, blau und am Ende blauroth wird. Wasser fällt die Lösung, der Niederschlag hat die Farbe der Flüssigkeit angenommen, und ist löslich in Alkohol, Alkali und Säuren; der Niederschlag enthält keine Schwefelsäure. Von Salpetersäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst und zerstört. Kaustische Alkalien, auch Ammoniak, lösen es mit brauner oder gelbbrauner Farbe auf, die an der Luft grün wird. Durch Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure geht sie von grün ins Blaue und Rothe über. Das in Alkali aufgelöste, welches auf Kosten der Luft blau geworden war, ist gänzlich dem Farbstoff der Galle ähnlich; es wird durch Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure mit grüner Farbe gefällt, von Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit derselben Farbe wieder aufgelöst, und nimmt von Salpetersäure eine bräunlich rosenrothe Farbe an.

Hopfer de L'Orme\*) hat in dem Fischöl, welches von Bergen in Norwegen kömmt, und in der Pharmacie Oleum jecoris aselli genannt wird, Jod gefunden.

*Thierstoffe  
von niedern  
Thierklassen  
Oleum jecoris  
aselli.*

v. Bibra\*\*) hat die Eier von einer grösseren ausländischen Schlangenart untersucht. Diese Eier hatten die Grösse von Hühnereiern, und wa-

*Schlangeneier.*

\*) Ann. der Pharm. XXI, 73.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 378.

ren mit einer weichen, aus einer Haut bestehenden Schale, welche sehr wenig kohlensaure Kalkerde enthielt, umgeben. Die Schale wurde durch Salpetersäure roth, und die Säure färbte sich roth unter Entwicklung von Kohlensäuregas und Stickgas, ganz so, als wäre darin Harnsäure enthalten, mit dem Unterschiede, dass diese Farbe sich erst zeigte, wenn die Flüssigkeit neutral war. Das Eiweiss und das Eigelb stimmten nahe mit denen von Hühnereiern überein, das Gelbe gab aber mehr Oel, und ein farbloses Oel. So wohl dieses Oel, wie das Eiweiss wurden von Schwefelsäure roth gefärbt.

• Rohe Seide.

Mulder \*) hat die rohe Seide analysirt. Er fand, dass Wasser beim anhaltenden Kochen und nach so oftmaligem Erneuern, als es noch nach mehrstündigem Kochen die Eigenschaft erhielt, durch Galläpfelinfusion getrübt zu werden, etwa 23 Procent vom Gewicht der rohen Seide auszieht. Das dann ausgezogene ist ein Gemisch von coagulirtem Eiweiss und einer leimartigen Substanz, die jedoch nicht die Eigenschaft besitzt zu gelatiniren. Kochender Alkohol zieht sowohl aus der gekochten Seide, wie aus dem eingetrockneten Decoct eine geringe Menge eines gewöhnlichen Fetts aus, wobei aus der gelben rohen Seide zugleich ein rother Farbstoff ausgezogen wird. Die mit Alkohol ausgekochte Seide tritt, wenn sie mit Aether behandelt wird, an diesen eine sehr geringe Menge einer harzartigen, zähen und schlüpfrigen, fetten Substanz ab; darauf löst Essigsäure coagulirtes Eiweiss auf, und lässt die Seiden-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 594.

fäden rein und farblos zurück. Die auf diese Weise ausgeführte Analyse gab folgendes Resultat:

	Gelbe Seide	Weisse Seide
Seidenfäden . . . . .	53,37	54,04
Leimartige Substanz . . . . .	20,66	19,08
Eiweiss . . . . .	24,43	25,47
Gewöhnliches Fett . . . . .	1,39	1,11
Harzartiges Fett . . . . .	0,10	0,30
Farbstoff . . . . .	0,05	0,00
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Dabei hat er die Natur dieser Körper genauer studirt.

Die *Seidenfaser* ist nach dieser Behandlung weicher und weniger glänzend wie gewöhnliche Seide, und ihre abgerissenen Enden theilen sich in feinere Fäden. Sie ist schwerer als Wasser, verbrennt mit Horngeruch, und gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Vor der gänzlichen Zersetzung schmilzt sie und bläht sich auf. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Beihülfe von Wärme zu einer hellbraunen, dickflüssigen Flüssigkeit, die beim Erwärmen schön roth wird, dann dunkelbraun und entwickelt schwefligsaures Gas. Die Auflösung der Seidenfaser in Schwefelsäure wird nicht durch Wasser gefällt; gibt aber mit Galläpfelinfusion einen reichlichen weissen Niederschlag. Alkali fällt das Aufgelöste aus der Säure und löst es wieder auf, wenn ein Ueberschuss davon hinzukommt. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird die Seidenfaser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Farbe aufgelöst. In der Wärme wird die Lösung braun. Salpetersäure

löst sie auch auf und bildet damit in der Wärme Oxalsäure. Von der • und • Phosphorsäure wird sie erst in der Wärme aufgelöst, wobei die Lösung aber braun wird. Es ist schade, dass Mulder diese Verbindungen nicht genauer studirt hat, in welchen die Seidenfaser, deutlich die Rolle einer Basis spielt, gleichwie Eiweiss und der Faserstoff des Bluts. Es ist wahrscheinlich, dass sie von den Säuren bei der Auflösung verändert wird, und dass z. B. das aus Schwefelsäure durch Kali gefällte in Essigsäure löslich ist, wenn gleich die Seide darin ganz unlöslich ist. Von kaustischem Kali wird sie beim Kochen aufgelöst, durch Wasser so wie auch durch Säuren aber daraus wieder gefällt. Der Niederschlag ist flockig und besteht aus feinen Fäden. Die Seide ist in kohlensaurem Kali und in kaustischem Ammoniak unlöslich. Gleichwie Eiweiss und Faserstoff des Bluts enthält die Seidenfaser unverbrennliche Bestandtheile, die davon nicht abgeschieden werden können, bevor man sie nicht zerstört hat; sie bleiben dann nach ihrer Verbrennung in Gestalt von Asche zurück, und diese besteht aus Schwefel, Phosphor, Chlor, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen.

Die *leimähnliche Substanz* wird erhalten, wenn man den Rückstand, der beim Verdunsten des Decocts der Seide zur Trockne zurückbleibt, mit kaltem Wasser behandelt, worin sich dieselbe auflöst, während Eiweiss und wachsähnliche Substanz zurückbleiben. Nach Verdunstung des Wassers bleibt sie als eine durchscheinende, gelbliche, geruch- und geschmacklose Substanz zurück, die schwerer als Wasser und unveränderlich an

der Luft ist. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, wird unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, und lässt nach dem Verbrennen eine Asche zurück, die kohlenaures Natron enthält. Sie löst sich leicht in Wasser, die bis zu einem gewissen Grade abgedunstete Lösung ist gelatinös und schleimig; in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist sie aber unlöslich. Die Lösung in Wasser fängt bald an zu faulen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte ohne Farbe aufgelöst. In der Wärme zersetzen sie sich einander. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sie sich in Zucker, der auf die gewöhnliche Weise abgeschieden werden kann. Dieser Zucker ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, und scheidet sich daher aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung ab, wenn man sie erkalten lässt. Durch Salpetersäure wird diese leimähnliche Substanz in Oxalsäure verwandelt. Wird sie in concentrirter Essigsäure aufgelöst, so gibt sie mit Cyaneisenkalium einen schönen grünen Niederschlag, der in mehr hinzugefügtem Wasser auflöslich ist. Eine Lösung in Wasser wird durch Alkohol, Galläpfelinfusion, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul, Zinnchlorid, Chlor und Brom gefällt. Goldchlorid gibt einen gelben Niederschlag. Dagegen wird sie nicht gefällt durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd.

Das *Eiweiss* besitzt im Allgemeinen die Charactere des gewöhnlichen Eiweisses. Seine Lösung in Essigsäure fühlt sich fettig an, und gibt mit Cyaneisenkalium einen schönen grünen, in



**Wasser unlöslichen Niederschlag.** In kaustische Alkali; selbst Ammoniak, ist es löslich. Die *wachsähnliche Substanz* ist grau, leicht schmelzbar und brennbar. Sie wird von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Auch wird sie von concentrirter Essigsäure und kaustischem Ammoniak aufgelöst. Durch Kochen mit Kalihydrat wird sie theilweise verseift, und beim kalten scheidet sich ein Theil wieder ab. Dieser Theil ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, löst sich aber beim Kochen darin auf, und hat also alle Aehnlichkeit mit dem Cerain aus Wachs.

Der *Farbstoff* ist in concentrirter Gestalt schwarzroth; er wird aus dem Alkohol-Decoct erhalten, worin er nach dem Absetzen des Wachses aufgelöst bleibt. Der Alkohol wird darauf bis zur Trockne verdunstet, das Harz und Fett aus den Rückstände mit einer mässig starken Lösung von kaustischem Kali ausgezogen, wobei der Farbstoff schön roth zurückbleibt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor und schwächere Säure wird er blasgelb, beinahe farblos.

**Seidensäure.** Mulder destillirte 100 Grammen roher Seide mit 50 Grammen Schwefelsäure und 5 Litern Wassers, bis  $\frac{3}{4}$  übergegangen waren. Das Destillat war sauer, und besass einen scharfen Geruch. Es wurde mit Barythydrat gesättigt und verdunstet, wobei wenig Barytsalz zurückblieb, welches mit Schwefelsäure dieselbe scharf riechende Säure concentrirter lieferte. Sie ist aller Vermuthung nach mit Natron verbunden in der leimähnlichen Substanz enthalten. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche

salze, durch welche die Salze von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber nicht getrübt werden. Diese Säure ist schon früher gefunden, ist aber nicht genauer beschrieben worden.

Mulder \*) hat die langen weissen Fäden, welche man oft im Herbst mehrere Fuss hoch vom Boden entfernt in der Luft schwebend findet, analysirt, und ihre Zusammensetzung mit der der Seide analog gefunden. Die Bestandtheile waren von derselben Art, ihre Verhältnisse aber verschieden. Er fand: 15,85 Fasersubstanz, 64,00 Eiweiss, 18,04 stickstoffhaltige Substanz, und 2,71 Wachs und fettes Fett. Die Fäden selbst enthielten, so wie sie aufgesammelt wurden, 16,6 Procent Feuchtigkeit.

Spinnge-  
webe.

Bley und Hornung \*\*) haben mit der *Coccionella septempunctata* analytische Untersuchungen angestellt, aber diese Versuche haben nicht zu so bestimmten Resultaten geführt, dass ich hier davon einen Auszug machen könnte.

*Coccionella*  
*septempunct-*  
*ata.*

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 498.

\*\*) Journ. für pract. Chemie IX, 122.

## Geologie.

Keilhau's  
Theorie über  
den Granit.

Keilhau, welcher die Geologie schon mit so manchen schönen und genauen Beobachtungen über die Verhältnisse zwischen den Berührungen der ältesten Gebirgsarten mit den auf sie gekommenen, in verschiedenen Perioden später hinzugekommenen, älteren und jüngeren Gebirgsarten bereichert hat, hat sich aus den gesammelten Erfahrungen über diese Verhältnisse, die oft auf die bizarrsten und unseren Erklärungen trotzendste Weise auftreten, eine Theorie über den Verlauf bei ihrer Entstehung zu bilden gesucht, welche er in dem ersten Bande des *Nytt Magazin för Naturvidenskaberne* bekannt gemacht hat, unter dem Titel: *Granitens och de öfriga så kallade massiva bergarters samt de kristalliserade skifferternas teori*, bestehend aus Bruchstücken seiner Vorlesungen über Geologie bei der Universität Christiania.

Die norwegische geologische Schule, durch Esmark, ihren verdienstvollen Gründer, unmittelbar von Werner's Lehrstuhl in Freiburg entstanden, hat vorzugsweise Werner's Meinung über die Bildung der Gebirgsmassen theils durch Krystallisation, theils durch Niederschlagung aus Wasser gehuldigt. In dieser Lehre ist Keilhau gebildet, aber seine eigenen Beobachtungen haben ihn allmählig von ihrer handgreiflichen Unrichtig-

keit überzeugt, und sie mögte nunmehr wohl als vollkommen aufgegeben zu betrachten sein. An ihrer Stelle hat unter den Geologen die Lehre das allgemeine Bürgerrecht zu erhalten angefangen, dass die ältesten Gebirgsarten durch Erstarrung einer geschmolzenen Masse entstanden seien, dass diese Masse während ihrer ersten Erstarrungs-epochen geborsten sei und sich zusammengezogen habe, dass durch die entstandenen Spalten neue geschmolzene Massen ausgepresst worden, und diese wieder über jenen erstarrt seien. Man nimmt an, und gewiss mit gültigen Gründen, dass diese erstarrte, gesprungene, und dadurch in ihrer Lage veränderten Masse anfänglich lange sehr heiss war; dass Wasser, dem grössten Theil nach gasförmig, den Erdball umgab, und einen Theil der Atmosphäre der Erde ausmachte, die sich unaufhörlich verdichtete und auf die heisse Oberfläche zurückfiel, wo sie aufs Neue ins Sieden gerieth, unter einem ungeheuren Druck ihres eignen Gases, und folglich bei einer viel höheren Temperatur, als bei welcher gegenwärtig das Wasser kocht, wieder Gasform annahm; und dass während dieses unaufhörlichen Platzregens von Wassertropfen von sehr hoher Temperatur, die Oberfläche des Erstarrten zerbröckelt, aufgelöst und zerstört wurde, wodurch sich dann diejenigen Gebirgsartenpulver bildeten, die nachher die lagerförmigen Bergarten, so wie auch unsere Erdoberfläche von Granitsand, Quarzsand u. s. w., ausmachen, und wovon ein bedeutender Theil zu zusammenhängenden, in Schichten gelagerten Massen zusammenhing. Diese zersprangen dann gleich mit den darunter liegenden festeren Ge-

birgsarten, wobei neue geschmolzene Massen in den Spalten der erstarrten noch heissen Massen hervorbrachen, worin sie sich lange flüssig erhielten, in alle Risse und Oeffnungen eindringen, lose zusammenliegende Lager trennten, zwischen sie flossen und sie zufolge ihres geringeren specifischen Gewichts erhoben, dabei während der durch die äusserst langsame Abkühlung lang fortdauernden glühenden Zustandes die Gebirgsarten, welche sie berührten, veränderten, und die verändernde Einwirkung nach der verschiedenen Zeitlänge, welche das Geschmolzene zur Abkühlung bedurfte, verschieden weit erstreckten. Auf diese Weise, vermuthet man, sei der Uebergangskalk, welcher offenbar im Wasser erhärtet in Marmor verwandelt worden, einen Zustand, welcher mit dem des Bergkalks fast gleich ist, wovon er sich hauptsächlich durch Feinheit der Körner unterscheidet. Auf diese Weise sieht man, wie der Trapp in noch späteren Perioden der Abkühlung der Erde die oberste Oberfläche der kohlenhaltigen Schieferlager, über welche er ausgeflossen ist, und welche durch Verbrennung der Kohle ihre Farbe von Schwarz in Roth oder hellgrau verändert haben, hart gebrannt hat. Aber diese Vorstellung umfasst nur einen kleinen Theil von den bei diesen Gelegenheiten wirkenden Ursachen, sie gibt keinen Begriff von der Herkunft der Uebergangsgebirgsarten, und noch weniger von den darauf gelagerten, welche von Vorgängen zeugen, deren Geschichte verloren ist und die keine theoretische Speculation wieder hergestellt werden kann; denn der Verlauf von Begebenheiten, von denen wir nicht selbst Zeuge gewesen

sind, oder welche von Augenzeugen nicht für uns aufgezeichnet worden sind, ist und bleibt für uns verloren. Inzwischen liegen die letzteren hier ganz ausser unserem Zweck, wir haben es nur mit den Verhältnissen zu thun, welche in der Berührung der ältesten Gebirgsarten mit denen vorkommen, welche sich in den zunächst darauf folgenden Epochen gebildet haben.

Kaum zeigt irgend ein Land so merkwürdige und für die Beobachtung so zugängliche Verhältnisse dieser Berührungsoberflächen, wie Norwegen, und gewiss hat sie kein Geolog so genau beobachtet, wie Keilhau. Nachdem er gefunden hatte, dass sie auf das bestimmteste der neptunischen Ansicht, oder Werner's Gebirgsbildungs-Theorie durch Flüssigkeiten widersprechen, versuchte er, sie nach der eben in der Kürze angeführten, sogenannten plutonischen Ansicht zu erklären. Aber dabei traten ihm so viele Steine des Anstosses entgegen, dass er sich genöthigt sah, auch diese Theorie in Zweifel zu ziehen, und andere Auswege zur Erklärung der Erscheinungen zu versuchen. Nachdem er verschiedene von den Verhältnissen angeführt, die ihm am meisten mit den plutonischen Ansichten unvereinbar schienen, welche sich besonders bei den für plutonische Infiltrationen angesehenen Gebirgsarten zeigen, die in lagerförmiger Abwechselung mit offenbar nicht plutonischen angetroffen werden, wobei die Lager bisweilen sehr dünne vorkommen, mit mehreren Abwechselungen übereinander, so wie auch die Ausdehnung der Verwandlung des Petrefacten führenden Uebergangskalks in Marmor, in grösserer Entfernung von

den pyrogenetischen Gebirgsarten, als bis zu welchem der angenommene erhitzte Zustand derselben vielleicht den Einfluss der Hitze erstreckt haben könnte, nebst vielen anderen Umständen, deren Anführung hier keinen Raum finden kam, kömmt er zu der theoretischen Ansicht, nach welcher er diese Erscheinungen besser zu erklären glaubt. Der Darstellung derselben lässt er jedoch die wahre und vielleicht unveränderlich bestehende Bemerkung vorangehen: „dass der Augenblick noch nicht gekommen sei, wo von dem, was man beobachte, völlige Rechenschaft abgelegt werden könne, und dass es also am natürlichsten sei, sich auf die Benutzung der Facta zu beschränken, welche den ersten Schritt zu einer Erklärung bilden können, und zwar so, wie diese Facta sind, ohne sich auf ihre entfernteren Ursachen einzulassen.“

Dieser erste Schritt zur Erklärung glaubt Keil h a u könne durch Anwendung der bekannten Kraft der Materie gethan werden, zufolge welcher sich gleichartige Theile allmählig zusammenhäufen, ungefähr auf dieselbe Weise, wie sich beim Rösten gewisser, sehr armer Kupfererze das Metall an einigen Punkten innerhalb der gerösteten Masse ansammelt, und dass formlos abgesetzte Massen, welche krystallisirt erhalten werden können, mit der Zeit allmählig der Krystallisationskraft gehorchen, so dass sich ihre Theile einander nähern und Krystalle ausbilden. Auf diese Weise glaubt er sich auch der Lehre der Chemie bedienen zu können, um zu ermitteln, was bei der Entstehung der Gebirgsarten vorgegangen sei, und glaubt dass, da diese Wis-

senschaft noch weit entfernt wäre, die Grenzen zu erreichen, bis zu welchen sie erweitert werden könne, es erlaubt sein müsse, mit Speculationen dieser Erweiterung zuvorzukommen, dabei aber stets darauf aufmerksam sein müsse, dass die Speculation nichts anders annähme, als was die Chemie wahrscheinlich künftig bestätigen werde. In Betreff der eben angeführten Zusammenhängungs- und Krystallisations-Kräfte, als hauptsächlichste Agentien bei der Bildung krystallisirter Mineralien und Gebirgsarten, (hat Keilhan bereits vor längerer Zeit darzulegen gesucht \*), „dass für die Wirkungen dieser Kraft es nicht nöthig sei, dass einer der Körper, welcher hierbei dem wirksamen Einfluss der Krystallisationskraft unterworfen würde, sich im flüssigen oder gasförmigen Zustand befinden müsse, sondern dass im Gegentheil die starre (rigide) Gestalt die Bewegung der Materien nicht ausschliesse, und dass in Folge davon feste Theile, die in der erstarrten Masse des Erdballs enthalten sind, zufolge der Beweglichkeit der Grundmaterien innerhalb der rigiden Massen wesentliche Veränderungen haben erleiden können und noch immerfort erleiden.“ Ich werde nun mit seinen eignen Worten die Vorstellung anführen, die er sich über das Auftreten des Granits in der Uebergangsformation gemacht hat:

„Im Anfange der Uebergangszeit hatte das Urgebirge mit seinen erstarrten Lagern bereits eine Oberfläche, gleich dem Theil davon, welcher jetzt zu Tage liegt. Auf dieser Oberfläche wur-

\*) Poggend. Ann. XIV, 314.



den, während der Bedeckung vom Meere, die Grundstoffe zur Bildung von Thonschiefer, Kalkstein und Sandstein, abgesetzt; und in einer grossen Ausdehnung, wenigstens in etwas grösserer, als der Umfang der nun vorhandenen Uebergangs-Gegenden, wurde das Grundgebirge mit neugebildeten, lagerförmigen Massen bedeckt. Diese erlitten dann Umstürzungen, wir wissen nicht, auf welche Weise. Nun begannen grosse Antheile dieser Gebirgslager durch stille Processen sich zu festeren Gebirgsarten umzugestalten, an Stellen, wo wir, wenn dieses nicht eintraf, die Thonschiefer vorherrschend finden würden, wurden in Granit und Syenit verwandelt, und an Stellen, wo sonst der Sandstein die Hauptmasse war, entstand der Porphyr. Nichts ist mehr in den Augen fallend, als die erst erwähnte Art von Verwandlung an den Stellen, wo eine allmählich abnehmende Granitbildung bis in die petrefactenführenden, lagerförmigen Gebirgsarten verfolgt werden kann; wenn dagegen die Beweiskraft dieser Fälle aus dem Grunde, dass an andern Stellen schon Grenzen und Feldspaths-Ramificationen in den Schieferarten vorkommen, demjenigen Beobachter zu gering erscheinen sollte, welcher sich nicht erinnert, dass genau dasselbe auch im Dolomiten vorkommt, so bekommt doch der Beweis seine Gültigkeit wieder, bei der Beobachtung der grösseren und kleineren Schiefermassen, die mit einer veränderter Lagerung und Textur in den krystallinischen Gebirgsarten liegen, so wie auch die kleinen, ganz isolirten Granit-Entwickelungen, welche an der Seite der grösseren massiven vorkommen. «

Keilhau nimmt ferner an, dass eine solche Krystallisationskraft an den Stellen, wo der nun erwähnte Granitbildungsprocess entwickelt ist, angefangen habe, den Uebergangskalk in Marmor zu verwandeln, und seine Meinung über die Entstehung von Gneis und Glimmerschiefer ist, dass diese Gebirgsarten durch ruhige umschaffende Processe entstanden seien, ganz analog mit denen, welche den Granit und die übrigen krystallinischen Gebilde, in welchen die Schiefer- oder Lager-Form bei dem ursprünglichen Material verloren gegangen ist, hervorgebracht hat.

Aber Keilhau hat sich nicht die Schwierigkeiten verborgen, welche bei dem Versuche, diese Theorie durchzuführen, entgegen traten. Eine von diesen besteht darin, dass der Thonschiefer nicht alle die Bestandtheile enthält, woraus der Granit und Syenit gebildet wird, und der Sandstein noch weniger die des Porphyrs, so wie auch die übrigen Bestandtheile ausserdem nicht in solchen Verhältnissen darin enthalten sind, dass man nach chemischen Ansichten die Möglichkeit der angenommenen Umbildungs-Processe begreifen kann. Aber diese Schwierigkeit hat er mit der vorhin angeführten Voraussetzung zu beseitigen gesucht, dass, wenn die Lehren der Chemie nicht ausreichen, es erlaubt sei, ihnen vorzugreifen. Man hat die Idee gehabt, dass die Grundstoffe in der Natur nicht so mannigfaltig seien, als wir nun anzunehmen genöthigt sind; man könnte dann vermuthen, dass die geringere Anzahl wirklicher Elemente in anderen Verhältnissen umgesetzt werden kann, zur Bildung anderer Körper, und Keilhau hält die Annahme einer solchen „Um-

wandlung“ (Omtusktag) für wahrscheinlicher, als dass ein neues Material diesen Regionen für die umbildende Wirksamkeit von Aussen zugeführt worden sei. Ein anderer, Schwierigkeiten mit sich führender Umstand sind die Gänge von Grünstein, in welchen Bruchstücke von Gneis, und im Allgemeinen von der Gebirgsart, welche die Wände der Gänge bildet, gefunden werden. Diese stimmen mit der Vorstellung von einer geschmolzenen, von unten herauf gepressten Masse überein, in welche Stücke von der umgebenden Bergart gefallen und von der erstarrenden Masse umschlossen worden wären. „Ich gestehe gern ein,“ fügt Keilhau hinzu, „dass die theoretische Schwierigkeit, auf die man hier stösst, bedeutend ist; wenn sie aber auch für gewisse Fälle ganz unübersteiglich sein mögte, so finde ich doch darin keinen hinreichenden Grund, die dargestellten Ansichten zu verlassen, und sich zu solchen (d. h. zu den plutonischen) zu wenden, die nicht durch eine, sondern durch zahlreiche Beobachtungen als fehlerhaft und unzureichend sich erwiesen.“ Er besteht übrigens darauf, dass diese Ansichten nicht beabsichtigten, andere auszuschliessen, und dass es möglich wäre, dass sie den Ansichten über plutonische Bildungen zur Seite gestellt werden müssten. Keilhau schliesst mit einer den philosophischen Systemen unserer Zeit entlehnten höheren Ansicht in folgenden Ausdrücken: „Es würde doch ein weit schöneres Resultat von Forschung werden, wenn man glauben könnte, dass auch die Erdmassen in jeder Zeit das Vermögen besitzen, zu grösserer Vollkommenheit fortzuschreiten, und dass die Entwicklung des

Individuellen von dem chaotischen in ihnen beständig fortgehen könne, statt dass man sonst in dem Erdkörper einen Kadaver erblickt, in welchem alle Processe nur auf ein Rückschreiten auf chemische Auflösung und auf mechanischen Ruin hinweisen.“

Ich habe nun so zusammengezogen; wie möglich, Keil h a u's Ansicht mitgetheilt, und ich würde darüber mein Amt als Referent nicht erstreckt haben, wenn nicht Keil h a u in das Urtheil von mir als Chemiker das Vertrauen gesetzt; und mich aufgefordert hätte, in diesem Jahresberichte mitzutheilen, wie ich von chemischen Gesichtspunkten aus die von ihm versuchte Erklärung betrachte.

Mit Bezeugung meiner ausgezeichneten Achtung für diesen verdienstvollen Geologen, muss ich es jedoch bedauern, dass ich seinen Ansichten über diesen Gegenstand nicht beitreten kann. Die von ihm als wirkende Ursache erwähnte Kraft existirt gewiss, und muss also, gleichwie die übrigen Kräfte der Materie, bei geologischen Bildungen mitwirkend sein; allein sie spielt dabei, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine sehr untergeordnete Rolle, da sie eine geringe Energie hat, und die Umstände, unter welchen sie wirksam wird, sehr beschränkt sind. Diese Umstände bestehen in einem flüssigen, oder doch wenigstens weichen Zustande der Masse, entstanden entweder durch den Einfluss von Flüssigkeit oder von Wärme. Gewiss gibt es Fälle, wo sie in Körpern von geringer Solidität wirksam wird, d. h. wo die Cohäsionskraft schwach ist, z. B., wenn die gelben Krystalle von Quecksilberjodid

nach schwachem Ritzen wieder roth werden und in der relativen Lage der kleinsten Theilchen eine Umsetzung erleiden, und wenn gewisse Krystalle im Innern von einer Grundform zu einer anderen übergehen; aber dabei erfolgt keine Versetzung der Theile von einer Stelle zu einer anderen; die äusseren Konturen erhalten sich, und der im Innern umgesetzte Krystall behält seine Winkel und Ecken eben so scharf, wie zuvor. Die Wirkungen sind also auf die nächste Berührung beschränkt, und werden in den festen Körpern von keiner Ortsveränderung begleitet. Kein Umstand scheint dafür zu sprechen, dass diese Kraft in geologischen Fällen in anderer Ordnung, d. h. auf weiteren Abstand, wirken, oder grösseren Widerstand aufheben kann, wie bei chemischen Versuchen im Kleinen. Glas, welches einige wenige Stunden lang durch Hitze erweicht erhalten wird, geht dabei in Reaumur's Porcellan über, d. h. die Bestandtheile folgen der Krystallisationskraft bis zu einem gewissen, wenn auch nur unvollkommenen Grade; das Glas aber, woraus die bis auf unsere Zeit erhaltenen römischen Pokale und Flaschen, und die Glasperlen von Mumien aus Theben bestehen, ist nach 2 bis 3 Jahrtausenden noch Glas. Wenn nach der Hypothese, der Thonschiefer durch den Granitbildungs-Process Granit und Syenit gebildet hat, und der Sandstein durch dieselbe chemische Kraft der Porphyr, die Bestandtheile in dem Material der Qualität und Quantität nach aber nicht dieselben sind, wie in den Producten, so ist dieses, meines Erachtens, ein *entscheidender Beweis* gegen die Richtigkeit der Hypothese. Es ist ein Ir-

thum, zu glauben, man könne die Naturverhältnisse, welche die Wissenschaft nicht dargelegt hat, durch Speculation substituiren, und dieser Irrthum wird noch bedeutender, wenn die Speculation etwas voraussetzt, was den Grundlehren der Wissenschaft widerstreitend ist. Jeder Schritt ausserhalb dem sicheren Gebiet der Wissenschaft ist nichts anderes, als eine Fiktion, deren Unrichtigkeit von der Wissenschaft gewöhnlich dargelegt wird. Bei Behandlung solcher Gegenstände für unsere Forschungen, zu deren Erklärung der gegenwärtige Standpunkt der Wissenschaft unzureichend ist, liegt mehr wissenschaftliche Klarheit darin, vollkommen einzusehen, was nicht erklärt werden kann, als darin, mit Suppositionen der Wissenschaft vorzugreifen. Wir können nicht weiter kommen, als zu begreifen, was verstanden werden kann, und einzusehen, was wir nicht verstehen können. Was die Grünsteingänge mit eingefallenen und eingeschlossenen Stücken von Gneis betrifft, so werden sie einfach und klar von der sogenannten plutonischen Ansicht erklärt, für welche die Existenz der Vulkane unserer Zeit, die überall regelmässig nach Innen zunehmende Wärme des Erdballs, so wie das noch fortwahrende Zusammenschrumpfen der erstarrten Rinde, d. h. die allmählig erfolgende Erhebung gewisser, und Senkung anderer Gegenden, so viele redende Beweise liefern. Dadurch wird die neu versuchte Erklärung kein Bedürfniss, auch wenn sie nicht zugleich die wissenschaftlichen Beweise ihrer Unrichtigkeit enthielte; denn ist der Grünstein im flüssigen Zustand von unten heraufgeschoben, so ist dasselbe mit dem

Granit, Syenit und Porphyr der Fall gewesen. Zeigen die letzteren Einnengungen in den darüber liegenden, nicht auf dieselbe Weise hinzugekommenen Gebirgsarten, welcher Einnengungen mechanisches Hinzukommen unserer Erklärung zu trotzen scheint, so schliesst dieses Unvermögen, dabei den mechanischen Verlauf richtig einzusehen, keinen Beweis gegen die Grundidee ein, dass sie in flüssigem Zustand von unten hervorgekommen seien. Wer mögte es wohl unternehmen, die Bildung der oft so höchst phantastischen Formen der Schneefelder zu erklären, fragt S e f s t r ö m in seinen vortrefflichen Untersuchungen über die Herkunft der Gerölle. Dass der Schneefall und der Sturm die Hauptagentien dabei waren, wissen wir alle. Die Nebenumstände, die bei der Bildung der Form der Felder wirken, entgehen uns gewöhnlich; aber dies ist kein Grund, deswegen an dem Schneefall und an dem Sturm zu zweifeln.

Was endlich die Idee anbetrifft, dass das Resultat der Forschungen schöner wäre, wenn die Erde dadurch in der Vervollkommenung fortschreitend gefunden würde, anstatt, gleich einem Kadaver durch chemische Auflösung und mechanischen Ruin ihrer Zerstörung entgegen zu gehen, so legt sie nichts in die Wagschale dafür oder dagegen. Mehrere Geologen äussern allerdings die Vermuthung, dass das, was wir Erdrevolutionen nennen, nichts anders gewesen sei, als langsam fortschreitende Folgen von Verhältnissen, welche noch täglich einwirken. Für mich ist eine solche Ansicht nicht begreiflich. Unsere Forschungen setzen ausser Zweifel, dass die Erde

in verschiedenen Epochen ihres Daseins von lebenden Wesen bewohnt gewesen ist, die nun nicht mehr vorhanden sind, und dass dagegen die, welche jetzt vorhanden sind, damals nicht da waren. Unter den letzteren befindet sich der Mensch. Die Erde hatte schon lange existirt, und die Ordnung der nun vorhandenen Dinge war entweder vor ihm eingetreten, oder wahrscheinlicher bei seinem Auftreten entstanden. Versuchen wir einen Augenblick, den Prinzipien unserer Wissenschaften gemäss auszumitteln, wie die ersten Menschen und die ersten Thiere unserer Epoche auf die Erde gekommen sind. Es bedarf nicht vielen Nachdenkens, sich davon zu überzeugen, dass dieses absolut unmöglich ist. Der Erdball ist damals Einflüssen ausgesetzt gewesen, deren Erforschung auf einer Wissenschaft beruht, für welche der Schöpfer der Natur unsern Verstandsorganen kein Fassungsvermögen gab. Unsere theologischen Urkunden sagen, dass Gott den Menschen und die Thiere geschaffen habe, dieses ist ein bildlicher Ausdruck für Verhältnisse, die wir nicht begreifen, und in Betreff, welcher es meiner Meinung nach keine richtigere Philosophie gibt, als sich mit dieser bildlichen Idee zu begnügen. Die Geologie zeigt uns Merkmale von dem, was sich zugetragen hat; zu dem, was sich einmal ereignen kann, gibt sie uns zu vermuthen keine Anleitung, aber auch keinen Grund für eine Ueberzeugung, dass etwas Aehnliches nicht ferner statt haben könne.

Forchhammer \*) hat eine allgemeine Ueber- Dänemarks

---

\*) Danmarks geognostiske forhold, forsaavidt som de äro



geognosti-  
sche Verhält-  
nisse.

sicht von Dänemarks geognostischen Verhältnisse geliefert. Wiewohl die geologische Beschaffenheit anderer Stellen und Länder, als die des Vaterlandes, nicht zum Plan dieses Berichts gehört, so hat doch die Uebereinstimmung Dänemarks in dieser Beziehung mit dem südlichsten Theil von Schweden auch für Schonens Geognosie, diese mit klaren, geologischen Ansichten erfüllten, kleinen Schrift, ein so grosses Interesse gegeben, dass ich hier darüber berichten zu müssen glaubte.

In den dänischen Staaten liegt die *Urformation* nur auf Bornholm entblösst. Sie nimmt mehr als die Hälfte der Insel ein, deren südöstlicher Theil von Uebergangsformation, und deren südwestlicher Theil von Kohlenformation mit Grünschiefer ausgemacht wird. Trapp, Porphyr und Basalt fehlen darin gänzlich. Bei Anführung der Einzelheiten der *Uebergangsformation* geht Forchhammer in eine Hypothese über ihre Bildung ein, welche ich hier in der Kürze auführen will. In dem Sandstein haben wir körnigen Quarz; in dem grünen Schiefer körnigen Quarz, chemisch abgeschiedene Kieselerde, Thon und Glimmer; in dem Thonschiefer Thon, Glimmer und Kieselerde. Daneben ist in allen Eisenoxyd, und in den jüngeren Gliedern der Formation Kalk und Bitumen enthalten. Es ist allgemein angenommen worden, dass diese vom zerstörten Urgebirge herrühren. Der Sandstein rührt dann von dessen Quarz her, welcher in Körner verwandelt worden ist,

---

afhaengige af Dannelser, der åre slattede, fremstillede et Inbydelseskraft till Reformationsfesten d. 14. Nov. 1847 af Dr. Georg Forchhammer, overord. Prof. i mineralogie i Kjøbenhavn.

darauf zusammengebacken sind. Die hier und da vorkommenden Körner von blättrigem, rothen Feldspath, welcher sich erhalten hat, zeigen an, dass sie von zerstörtem Granit-Gneis herrühren. Der Feldspath ist während der Zerstörungs-Epoche grösstentheils zersetzt worden in Thon,  $Al_2Si_2O_5 + 2Aq.$ , welcher fein zertheilt wurde, und in  $KS^3$ , welches sich in dem einwirkenden, vielleicht viel über  $+100^\circ$  erhitzten Wasser auflöste, woraus dann eine grössere Portion Kieselerde mit Leichtigkeit ausgeschieden wurde. Das Quarzpulver, welches am gröbsten ist, hat sich zuerst gesammelt; der fein zertheilte Glimmer und Thon haben sich entweder oben auf gelagert, oder sind, wenn die Flüssigkeit in Bewegung war, weiter davon weggeführt worden. Erst gegen das Ende dieser Prozesse, nachdem das Wasser in Ruhe gekommen war, konnten darin Thiere leben, und konnte das am feinsten Zertheilte abgesetzt werden. Daher wird Bitumen und Kalk erst in dem Thonschiefer angetroffen. Forchhammer glaubt, dass, wenn die letzterwähnten dem Thonschiefer in grösserer Menge eingemischt werden, das Bitumen sich mit dem Thon vereinige zu Alaunschiefer, und die Kalkerde abgeschieden werde, und dass die getrennten Lager von Alaunschiefer und Uebergangskalk durch chemische Ausscheidung des Kalks entstanden seien. Für die Entstehung der älteren lagerförmigen Gebirgsarten passt diese Theorie allerdings, für die mechanische und chemische Zerstörung älterer Gebirgsarten sehr wohl; aber für die Lager, welche die drei ersten Schichten in der Uebergangsbildung ausmachen, wird sie unzureichend. Die Masse

des Kalks darin ist weit grösser, als dem entspricht, was das zerstörte Granitgebirge, mit sparsam eingeschlossenen Bergkalkslagen, hervorbringen konnte, und die Kohle, oder richtiger die Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Alaunschiefer kann nicht von dem Urgebirge hergeleitet werden, worin sie jetzt nur als eine Seltenheit gefunden wird; sie würde, wenn sie in den vorhergehenden Perioden der Existenz der Erde darin enthalten gewesen wäre, in Kohlensäure und Wasser verwandelt worden sein. Hieraus ist es klar, dass die Entstehung und Absetzung der Uebergangslager in den damaligen Bassins der Erdoberfläche, so wie auch der Thiere und Pflanzen, welche darin gefunden werden, von einer ausserordentlichen allgemeinen Begebenheit herkommen, deren Geschichte verloren ist, dass, wenn sie auch zufällig von Jemand richtig vermuthet würde, dennoch die Mittel fehlen, sie als richtig anzuerkennen.

Die *Kohlenformation* nimmt auf Bornholm etwa eine dänische Quadratmeile ein. Sie scheint unmittelbar auf dem Urgebirge zu liegen, wiewohl dieses nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte; weil man nirgends Gelegenheit hatte, die untere Berührungsfläche zu untersuchen. Die Formation wird von eisenhaltigem Sand und Sandstein, Steinkohlen-Eisenerz, weissem Sand, Thonlagern, Kohle und auf einigen wenigen Stellen von einer Schicht von Kalk ausgemacht. Der Thon wird zu Fayence angewandt. Die Kohlen sind sehr trocken mit sehr wenig Bitumen, werden aber mit denen von Höganäs in Schonen, ein Mittelding, zwischen Steinkohle und Braunkohle.

Kohle zu sein scheinen, für identisch gehalten. Ungeachtet des Mangels aller Zeichen einer plutonischen Einwirkung, ist das Lager in dieser Formation sehr zerbrochen und aus seiner ursprünglichen ebenen Lage verrückt, wahrscheinlich durch Hebungen von unten. Auch über diese Formation hat Forchhammer theoretische Betrachtungen mitgetheilt: „Die Bestandtheile der Formation,“ sagt er, „sind Sand und Sandstein mit weissem Glimmer, Thon, Eisenoxyd, Kohle und äusserst wenigem Kalk. Ich habe den hierhergehörenden Thon von Veslingsbye untersucht; er besteht aus Kaolin, wenig Glimmer, viel freier Kieselerde, Eisenoxyd und Titanoxyd. Ich habe dargethan, dass der Kaolin von Orthoclas, also von Granitgneis, herrührt; dass er Ceroyd enthält, und also von dem scandinavischen Orthoclas herrührt, welcher dieses Metalloxyd \*) enthält; dass der Glimmer von derselben Gebirgsart herrührt, und dass das Eisenoxyd und Titanoxyd ihren Ursprung vom Titaneisen haben, welches nicht selten in dem Granitgneis von Bornholm angetroffen wird. Der Sandstein enthält Sand von dem Quarz des Granit.-Gneis; und Eisen von der Hornblende und dem magnetischen Eisenerze in dem Granitgneis und Grünstein. Der Glimmer

---

\*) Wenn hiermit das verstanden wird, was wir Natronspodumen nennen und was Fuchs Porcellanspath nennt, welchem Breithaupt den Namen Orthoclas gegeben hat, so ist uns bei der Analyse dieses Minerals dieser Bestandtheil gänzlich entgangen. Der reinere Natronspodumen ist immer schneeweiss und enthält eine so geringe Spur von Eisenoxyd, dass es bei den Mengen, die zu einer Analyse angewandt werden, eine sichere Prüfung auf Cerium nicht gestattet.

aber, welcher darin vorkommt, verdient eine besondere Aufmerksamkeit. Er ist entweder ein Product von dem Glimmer des Granitgneis, oder neugebildet. Er ist vollkommen farblos, kommt in grosser Menge vor und enthält Kali. In dem Granitgneis kömmt aber kein farbloser Glimmer vor, weder auf Bornholm noch in Schonen. Gewisse Glimmerschieferarten bestehen wohl aus einem farblosen Glimmer, aber der Glimmerschiefer fehlt in diesen Gegenden gänzlich. Man kann nicht annehmen, dass der gefärbte Glimmer des Granits durch eine fremde Einwirkung seinen Eisengehalt verloren habe, weil,“ fügt er hinzu, „wenn in dem gewöhnlichen gefärbten Glimmer, auf welchen Säuren nicht einwirken, das Eisen in Schwefeleisen verwandelt wird durch Schwefelwasserstoff, der Glimmer von den schwächsten Säuren aufgelöst wird. Der Glimmer ist mithin in diesen neuen Sand- und Thonformationen eine ursprüngliche Bildung, welche sie immer begleitet, und welche auf nassem Wege verwichen ist.“ Forchhammer erklärt seinen Ursprung so, dass die Lösung von Kieselerde, welches bei der Bildung des Porcellanthons auf Kosten des Orthoclas und Feldspaths entsteht, allmählig einen Theil ihrer Kieselerde als Sand absetzt und dass das Uebrige mit Thonerde, Kalterde, Talkerde und Eisenoxydul den Glimmer bildet, welcher ausgefällt wird. Diese Erklärung ist geistreich; möglicherweise ist sie nicht die rechte, aber sie verdient immer Aufmerksamkeit.

Auch über die Bildung der Steinkohlen und der sie begleitenden eignen Eisenerze hat Forchhammer sich eine Vorstellung zu machen ge-

ucht. Seiner Meinung nach ist sie der Bildung der Torfmoore ähnlich gewesen, auf deren Grund häufig ein Lager von Sumpferz vorkommt. Die loose, woraus der Torf gebildet wird, vegetiren auf der Oberfläche der Torfmoore, während deren abgestorbene Theile sich mit jedem Jahre mehr und mehr senken und Torfsubstanz bilden. Die Humussäure darin löst und reducirt das Eisenoxyd zu Eisenoxydul in allen den Erdschichten, in welche die Flüssigkeit eindringt; das Oxydulsalz verwandelt sich hierauf in Berührung mit der Luft in der Oberfläche des Moorwassers in Oxydhydrat, welches durch die aufgeschlämmte Torfsubstanz zu Boden fällt, und sich da allmählich zu einem Lager von Sumpferz ansammelt (Vergl. S. 210.) Wird darauf das Lager von Sand und Thon, welches das Torflager bedeckt, niederschlämmt, und verwandeln hierauf von unten herauf erfolgende plutonische Einwirkungen die Torfmasse in eine zusammengesinterte Kohle, so hat man eine Vorstellung, wie es vielleicht mit der Bildung der Steinkohlen zugegangen ist. Diese theoretische Darstellung hat gewiss ihre schwierigen Punkte, zu welchen vorzüglich gehört die Ausfällung des Eisens in Gestalt von Oxydhydrat aus derselben Flüssigkeit, die an anderen Stellen das Eisenoxyd zu Oxydulsalz auflöst; so wie auch der, dass bei der Bildung des Steinkohlen-Eisenerzes aus Sumpferz durch unterirdische Hitze, die den Torf halb verkohlt, kohlenures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat gebildet werden oder sich in dem Eisenerze erhalten müssen. In unsern theoretischen Speculationen dieser Art bleibt aber gewöhnlich ein oder der andere

Hacken übrig, der zeigt, dass wir das Rechte noch nicht erreichen können, wenn es auch glückt, uns demselben zu nähern.

Von den jetzt erwähnten Formationen kommen in den übrigen dänischen Ländern keine vor, mit Ausnahme einer Fortsetzung des Höganäs'schen Kohlenlagers auf der nördlichen Küste von Seeland. Die sonst in Dänemark vorkommenden Formationen sind:

1. *Die Kreideformation.* Zu dieser rechnet er:

a) Den *Grünsand* und die *graue Kreide* auf Bornholm und in Schonen.

b) Den *Saltholmkalk*, eine eigenthümliche Art Kalkstein, die in ihren tieferen Schichten eine solche Härte erreicht, dass man sie auf Bornholm zu geschliffenen Steinplatten anzuwenden versucht hat. Dieses Lager fängt an bei Torp in Schonen, geht durch Limhamn über nach Saltholm. Es streicht unter Kopenhagen über Seeland, und setzt sich wahrscheinlich unter dem Meer bis zu der Höhe von Sangstrup auf Jütland, wo es wieder angetroffen wird, fort.

c) Die *Zeichenkreide*, welche einen Strich bildet, der südlich an dem vorhergehenden quer über Seeland in nordwestlicher Richtung geht, und sich über Jütland in derselben Richtung fortsetzt.

d) *Faxø - Kalk*, bildet südlich von der vorhergehenden einen Erdstrich, der in derselben Richtung über Seeland und Jütland streicht, auf deren westlichen Seiten er sich bedeutend ausbreitet.

Die Zeichenkreide liegt im Allgemeinen in ihrer ersten Lage unverrückt, aber auf Rügen (bei

Arcona und Jasmund), auf Møen, an einigen Stellen auf Seeland und an dem westlichen Rand von Jütland, wird sie in einem aufgebrochenen, mit Geröllen-Formation, Sand und Thon unregelmässig gemischten Lager angetroffen. Diese Punkte liegen alle in einer Linie, nahe an und parallel mit der südlichen Grenzlinie des Faxö-Kalks, und scheinen anzudeuten, dass die Unordnung die Folge einer in dieser Richtung fortlaufenden Hebung von unten sei. Forchhammer theilt eine Menge sehr aufklärender Holzschnitte mit, die zeigen, wie die Lager gestört und umgewälzt sind. Da, wo die Zeichenkreide unverrückt geblieben ist, scheint sie überall mit einer sehr dünnen Lage von Thon bedeckt zu sein, und oben auf diesem liegt auf Stevnsklint Faxö-Kalk, auf diesem wieder Limsten, und zu oberst ein Kalk-Conglomerat.

Ueber die Entstehung der Zeichenkreide wirft Forchhammer die Vermuthung auf, dass sie das Product von zu Staubkalk zerfallenen Schalen von Schalthieren sei, und dass die ganzen Schalen, welche hier und da in der Kreide angetroffen werden, ganz hineingefallen und durch Einschliessung erhalten worden seien. Sicher ist, dass die dem Bleiweiss ähnliche Form, in welcher der kohlen saure Kalk in der Kreide vorkommt, ein seltenes Auftreten ist, die durch Kunst nicht nachgemacht werden kann, und einen ganz eigenthümlichen Process bei der Bildung der Kreide voraussetzt. Sie von Schalthieren herzuleiten scheint nun weniger unwahrscheinlich, als vorher, seitdem wir durch Ehrenberg's gleich zu erwähnende Entdeckung, wissen, dass ganze



Lager von Kieselmehl gefunden werden, die aus lauter Panzern von Infusionsthierchen ausgemacht werden.

2. *Moe-Formation* nennt Forchhammer eine ihrer Ausdehnung nach geringe Formation, die westlich neben Limfjorden auf Jütland, umgeben von der vorhergehenden, vorkömmt, und aus schwarzem, plastischen Thon, weissem, schiefri-gen Thon, einem sehr losen Sandstein, einem Lager von hydraulischem Kalk, welcher viel koh-lensaures Eisen und Mangan enthält, und end-lich einem schwarzen, sandreichen Kalkstein be-steht. Beinahe in jedem Thon dieser Formation hat man Spuren von Kohle gefunden, wodurch Bohrversuche nach Kohlen veranlasst wurden, die jedoch ohne Resultat geblieben sind.

3. Die *Gerölle-Formation*, sie macht das ober-ste Lager aus auf der südlichen Hälfte von See-land, auf Fyen, den Inseln und der westlichen Hälfte von Jütland, mit Ausnahme des Erdstrichs, welcher quer über den nördlichen Theil von Jüt-land aus Gliedern der Kreideformation gebildet wird. Sie ist hier dieselbe, wie bei uns. Forch-hammer sucht sich einen Begriff über ihre Ent-stehung zu machen. Er rechnet die Geschlebe zu derselben Formation, was wahrscheinlich nicht richtig ist; denn sie haben ihre Bruchflächen und Kanten behalten, ohne andere Abrundung, als die, welche die südöstlichen Seiten von anstehen-dem Gestein zeigen, die durch den Einfluss der Atmosphäre und der Moos-Vegetationen entstan-den sind. Sie liegen ausserdem stets oben auf, selten nur sehr wenig in die Erdschicht, auf wel-cher sie ruhen, eingedrückt. Hausmann hat

schon vor mehr als 30 Jahren beobachtet, dass sie oft zu oberst auf den Rücken und den Seiten der Gerölle-Åsar vorkommen, woraus es klar ist, dass ihr Niederfallen erfolgt ist, nachdem die Gerölle-Formation ihre gegenwärtige Fläche schon erhalten hatte. Die bisweilen sehr grossen Steine, welche in den Gerölle-Åsar angetroffen werden, sind dagegen immer rund geschliffen, und zeigen daher, dass sie gerollt worden sind. Forchhammer findet in der Aehnlichkeit des Granits in diesen Geröllen mit dem Granit von Skandinavien alle Veranlassung, der Vermuthung beizutreten, dass sie ursprünglich davon ausgegangen seien. Den Thon der Gerölle-Formation fand er ebenfalls ceriumhaltig. Forchhammer denkt sich die Entstehung der Gerölle-Formation durch wellenförmige Hebung und Senkung der Berge, die durch plutonische Einwirkungen von unten verursacht wären, wodurch die zerbrochenen Massen in dem umgebenden Meere gerollt worden seien. Wahrscheinlich werden Sefströms Untersuchungen (Jahresb. 1837, S. 393) über diese eigenthümliche geologische Erscheinung einmal mehr Licht verbreiten.

4. Die *Ahlformation*. Mit diesem Namen bezeichnet er ein Lager von einem besonders unfruchtbaren Sand, was wir Mo oder Pinmo nennen, welches von dem südlichen Rand der Kreideformation der Länge nach die westliche Hälfte von Jütland bedeckt. An den Küsten wird er von Alluvium begrenzt. Er enthält sehr viel Holzkohle, aber keine Einmengungen der Gerölle-Formation, die er möglicherweise bedeckt, indem er eine grosse, ungeheure Ebene bildet, ohne

Erhöhungen und andere Vertiefungen, als Ausschwemmungen durch Wasser.

Daneben kommen in Dänemark hier und da kleine Formationen von 5: *Kalktuff* vor, vermuthlich abgesetzt aus Quellwässern, gleichwie der bei Benestad und auf einigen anderen Stellen in Schonen, so wie auf einer und der anderen Stelle 6. ein wenig *Gyps* und *Salz*, z. B. bei Segeberg.

Mathematische Theorie für geologische Erhebungen.

Hopkins\*) hat die mathematischen Gesetze darzulegen gesucht, nach welchen die geologischen Erhebungen und die sie begleitenden Spalten mit den dazu gehörigen Verhältnissen hervorgebracht worden sind. In Betreff dieser Arbeit kann ich nur auf die Abhandlung verweisen, was ich auch in Rücksicht auf Boasé's\*\*) Bemerkungen über Hopkins's Ideen, und Hopkins's\*\*\*) Antwort darauf thun muss.

Im Allgemeinen kann angeführt werden, dass Hopkins's Resultate darauf hinausgehen, dass bei dem durch Hebung von unten verursachten Bersten zwei Systeme von Spalten entstehen mussten, die, mit einer gewissen Approximation zur Geradlinigkeit, sich einander rechtwinklig oder nahe so schneiden, und dass parallele Sprünge gleichzeitig hätten entstehen müssen.

Gänge.

Henwood†) hat die in den Gängen vorkommenden Erscheinungen abgehandelt, und die Theorien beleuchtet, durch welche man deren Entstehung zu erklären versucht hat. Zu den Umständen, welche der gewöhnlichen und meiner An-

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 227, 272, 357.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 4.

\*\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 171, 366.

†) Ed. New. Phil. Journ. XXII, 152.

sicht nach wahrscheinlichsten Meinung, zufolge welcher sie Sprünge sind, die früher oder später nach der Bildung mit liquiden Massen gefüllt wurden, die darin erstarrten, zu widersprechen scheinen, gehört der, dass wenn ein Gang durch mehrere, über oder neben einander gelagerte Formationen von Gebirgsarten streicht, der Inhalt der Gänge öfters wechselt; so findet man z. B. in den Gruben in Cornwall, die auf Gänge betrieben werden, Zinnstein, so lange sie in Granit gehen, und Kupfererze, wenn sie durch Thonschiefer gehen. Zuweilen ist es umgekehrt, aber die Abwechselung findet statt, und auf vielen Stellen findet man, dass eine Portion des Erzes im Gange in der Masse des Hauptgebirges selbst nahe bei dem Gange vorkommt. Aus diesem und mehreren Umständen zieht H e n w o o d die Ansicht vor, dass die Gänge nicht Ausfüllungen von Spalten seien, und glaubt, dass die einzige der bis jetzt vorgeschlagenen Theorien, die mit allen in den Gängen beobachteten Erscheinungen übereinstimme, die der *Segregation* sei, (d. h. der Aussickerung der Gangmasse aus den Hauptgebirgsarten und Ansammlung zu den gangförmigen Massen); aber dieses nur in so weit, als sie mit der Gleichzeitigkeit mit den Hauptgebirgsarten der Gänge und deren Dislocationen in Uebereinstimmung steht.

Bekanntlich hat v. Buch bei der Untersuchung der Dolomitlager in den Alpen gefunden, dass daselbst die Kalksteinlager offenbar in Dolomitmassen übergehen unter Verhältnissen, welche anzudeuten scheinen, dass die kohlensaure Talkerde, deren Verbindung mit kohlensaurer

Dolomitbildung

**Kalkerde den Dolomit ausmacht, später hinzugekommen sei, und den ursprünglichen Kalk in Dolomit verwandelt habe. v. Buch nahm an, dass dieses durch Sublimation der kohlensauren Talkerde von dem darunter liegenden Augit-Porphyr durch unterirdische Hitze geschehen sei. Bereits im Jahresb. 1825 S. 251 habe ich dieses angeführt. Diese Theorie hat die Aufmerksamkeit der Geologen auf sich gezogen, und ist von mehreren derselben als wahrscheinlich betrachtet worden. Kürzlich hat Virlet\*) auf den Grund der Zersetzbarkeit der kohlensauren Talkerde beim gelinden Glühen und der vollkommenen Feuerbeständigkeit der Talkerde, seine Zuflucht zu der Hypothese genommen, dass Chlormagnesium durch Sublimation in dem Kalkstein abgesetzt worden sei und durch doppelte Zersetzung den Dolomit hervorgebracht habe. Diese Sublimation ist aber undenkbar, wo Wasserdämpfe mit vorhanden sein können, was wohl immer der Fall sein musste, abgesehen davon, dass Lager von wasserfreiem Chlormagnesium im Innern der Erde ganz unwahrscheinlich sind. Weniger unwahrscheinlich wäre die Annahme gewesen, dass Wasser, welches kohlensaure Talkerde aufgelöst enthielt, und allmählig durch die Kalkmasse drang, hinzugekommen sei. Aber es ist auf der einen Seite eine Möglichkeit, dass der Kalkstein nach seiner ersten Bildung in Dolomit verwandelt worden ist, ohne dass es deswegen auf der andern Seite glückt, richtig zu vermuthen, wie die Verwandlung zugegangen ist.**

---

\*) Ed. New. Phil. Journ. XXI, 97.

Verschiedene neuere Geologen, besonders **Leyell** und **Deshayes**, bedienen sich zur Bestimmung eines sonst unsicheren relativen Alters der Gebirgslager des Mittels, dass sie berechnen, wie viele Procente von den noch lebenden Schalthieren von der ganzen Anzahl der Species darin übrig geblieben sind, und betrachten die Formation in dem Verhältniss dieser procentischen Grösse für jünger. **Charlesworth** \*) hat die Aufmerksamkeit auf mehrere der Umstände zu richten gesucht, welche diese Bestimmungsart unsicher machen können. Solche sind, dass das, was ein Geolog bei einer schnellen Untersuchung für Ueberreste von einer noch lebenden Species ansieht, ein anderer von einer ausgegangenen herrührend nimmt. Dabei ist sie davon abhängig, dass man über die entscheidenden, characterisirenden Kennzeichen nicht einig ist; dass man ferner, wenn man gleiche Procente nicht ausgestorbener Species findet, die Formationen gleich alt betrachtet, wenn anders die ausgestorbenen, welche in der einen Formation gefunden werden, zugleich bestimmt älteren Formationen angehören, als die ausgestorbenen in den andern; und endlich kann eine ganz neue Formation die zerstörten Ueberreste einer älteren enthalten, neben einer Menge erhaltener Abdrücke ihrer Petrefacten, welche, in die Berechnung mit aufgenommen, ein höheres Alter ausweisen, als die Formation wirklich hat.

Unsicherheit bei der Beurtheilung des relativen Alters der Formationen nach der Anzahl der Ueberreste noch lebender Species von Thierarten darin.

Das geologische Factum, welches in dem verflossenen Jahre die grösste Aufmerksamkeit er-

Polirschiefer bestehend aus den Pan-

1) Ed. New. Phil. Journ. XXII, 110.

**Kalk  
kom  
Dol  
das  
Ta  
ph  
B.  
a  
l  
y**

... von Infusorien. regt, hat, ist Ehrenb  
das 14 Fuss mächtige  
vom Tripelberge bei Bili  
zern von Infusionsthier  
die zu der Art von Infu  
die Panzerinfusorien genau  
Partickeln dieses unfühl  
sich unter einem stark ve  
mengesetzten Microscop als  
bildeter Panzer. Spätere U  
gezeigt, dass in den jüngst  
Bergmehl und die Kieselguhr  
ren Formationen der Polirsch  
und der Halbopal aus dem I  
und gar oder grösstentheils a  
bestehen. Man hat sie auch in  
funden. Retzius hat gezeigt,  
mehl von Degernäs in Western  
Acad. Handl. 1833, S. 62) aus  
zern besteht, und hat darin nich  
18 verschiedene Species von Panze  
funden. Diese Panzer sind so kl  
Millionen auf einen Gran gehen, w  
Sumpferz sind noch kleiner.

Aenderung  
des Niveaus  
der skandi-  
navischen  
Küsten.

Seitdem man es wahrscheinlich ge  
dass der Erdball durch eine höhere  
einmal in schmelzendem Zustand ge  
und dass das Urgebirge die durch A  
erstarrte Rinde daran sei, musste man  
dass während der fortschreitenden Abküh  
Erdballs, sein Durchmesser eine gering  
gleichmässig fortdauernde Verkürzung e

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 213. 455.

regt hat, ist Ehren, selbst sich also runzeln, d. h. an  
das 14 Fuss mächtig sich erhöhen und an anderen sich  
vom Tripelberge bei Auf diese Weise ist das Phänomen  
von Infusionsthebens der skandinavischen Küste,  
zu der Art von unbegreiflich war, in mehreren der  
Panzerinfusorien Jahresberichten, als eine noth-  
wendigkeit dieses des vermutheten Verhaltens er-  
unter einem stark man hat angefangen, den Niveau-  
gesetzten Microscop des Festlandes und der Inseln mehr  
er Panzer. Später Zeit zu schenken als früher, die, im  
t, dass in den jenen Ansichten richtig sind, eine  
ehl und die Kieserscheinung sein müssten. Inzwischen  
mationen der Peter, dass gegen eine Stelle, die sich  
Halbopal aus andere im Sinken begriffene gefunden  
oder grössten haben gefunden, dass die Hebung  
Man hat sie an len gegen Süden abnimmt, und dass  
et z i u s hat um Sölvitsborg, an der nördlichen  
Degernäs in n Schonen, ihr Niveau unverändert  
1833, S. 67, ten scheint. Dagegen hat man auf der  
und hat dar eite der Ostsee, besonders an der fla-  
ne Species von te von Samland, bemerkt, dass die See  
Panzer sind n das Land eindringt. Bisher scheinen  
inen Gran geb obachtungen gezeigt zu haben, dass die  
noch kleiner schon an der skandinavischen Seite an-  
es wahrschein aber kürzlich haben Nilsson's Beob-  
durch eine en dargelegt, dass dem wirklich so sei.  
zudem in rde in dieser Beziehung einen Auszug aus  
gebirge de schreiben hierüber von diesem eifrigen Na-  
an sei, cher an die Academie mittheilen.  
rtschreitend ch glaube," sagt er, „unverwerfliche Be-  
hmesser für den geologischen Satz gefunden zu ha-  
runde von dass die südlichste Spitze von Schweden  
senkt, während sich die übrigen Theile des  
les erhöhen. Ich weiss nicht, ob Jemand



Lager von Infusorien.

regt hat, ist Ehrenberg's Entdeckung\*), dass das 14 Fuss mächtige Lager von Polirschiefer vom Tripelberge bei Bilin ganz und gar von Panzern von Infusionsthierchen ausgemacht wird, die zu der Art von Infusionsthierchen gehören, die Panzerinfusorien genannt worden sind. Jedes Partickelchen dieses unfühlbaren Kieselstaubes zeigt sich unter einem stark vergrössernden, zusammengesetzten Microscop als ein regelmässig gebildeter Panzer. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass in den jüngsten Formationen das Bergmehl und die Kieselguhr, und in den tertiären Formationen der Polirschiefer, Klebschiefer und der Halbopal aus dem Polirschiefer, ganz und gar oder grösstentheils aus diesen Panzern bestehen. Man hat sie auch in Sumpferzen gefunden. Retzius hat gezeigt, dass das Bergmehl von Degernäs in Westernorrland (K. V. Acad. Handl. 1838, S. 62) aus dergleichen Panzern besteht, und hat darin nicht weniger, als 18 verschiedene Species von Panzerinfusorien gefunden. Diese Panzer sind so klein, dass 187 Millionen auf einen Gran gehen, und die in dem Sumpferz sind noch kleiner.

Änderung des Niveaus der skandinavischen Küsten.

Seitdem man es wahrscheinlich gefunden hat, dass der Erdball durch eine höhere Temperatur einmal in schmelzendem Zustand gewesen sei, und dass das Urgebirge die durch Abkühlung erstarrte Rinde daran sei, musste man folgern, dass während der fortschreitenden Abkühlung des Erdballs, sein Durchmesser eine geringe aber gleichmässig fortdauernde Verkürzung erleide,

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 213, 455.

und die Rinde derselben sich also runzeln, d. h. an gewissen Stellen sich erhöhen und an anderen sich senken müsse. Auf diese Weise ist das Phänomen des langsamen Hebens der skandinavischen Küste, welches lange unbegreiflich war, in mehreren der vorhergehenden Jahresberichten, als eine notwendige Folge des vermutheten Verhaltens erwähnt, und man hat angefangen, den Niveau-Veränderungen des Festlandes und der Inseln mehr Aufmerksamkeit zu schenken als früher, die, im Fall die plutonischen Ansichten richtig sind, eine allgemeine Erscheinung sein müssten. Inzwischen ist es nöthig, dass gegen eine Stelle, die sich hebt, eine andere im Sinken begriffene gefunden werde. Wir haben gefunden, dass die Hebung von Schweden gegen Süden abnimmt, und dass die Gegend um Sölvitsborg, an der nördlichen Grenze von Schonen, ihr Niveau unverändert beizubehalten scheint. Dagegen hat man auf der anderen Seite der Ostsee, besonders an der flachen Küste von Samland, bemerkt, dass die See allmählig in das Land eindringt. Bisher scheinen keine Beobachtungen gezeigt zu haben, dass die Senkung schon an der skandinavischen Seite anfange; aber kürzlich haben Nilsson's Beobachtungen dargelegt, dass dem wirklich so sei. Ich werde in dieser Beziehung einen Auszug aus einem Schreiben hierüber von diesem eifrigen Naturforscher an die Academie mittheilen.

„Ich glaube,“ sagt er, „unverwerfliche Beweise für den geologischen Satz gefunden zu haben, dass die südlichste Spitze von Schweden sich senkt, während sich die übrigen Theile des Landes erhöhen. Ich weiss nicht, ob Jemand

diese Meinung schon ausgesprochen habe. Längs der südlichen und südöstlichen Küste von Schonen findet sich ein mehr oder weniger hoher Wall, welcher theils aus Sand, theils aus Grus und Kieselstücken besteht. Dieser Wall ist bisweilen niedrig, beinahe unmerklich, bisweilen auf 30, 50 und 100 Fuss und darüber aufgetrieben, bei einer der Höhe entsprechenden Breite. An der südlichsten Küste wird er der *Göraback* genannt. Man kann ihn von *Falsterbo*, neben *Ystad* bis *Cimbritshamn* verfolgen. Innerhalb dieses Walls befindet sich der Länge nach eine Fortsetzung von Sümpfen und Torfmooren. Dieser Wall muss durch eine gewaltsame Bewegung des Ostseewassers gebildet und aufgeworfen sein. Ich hielt es von Interesse, zu ermitteln, ob dieses *vor* oder *nach* der Bevölkerung des Landes geschehen sei. Westlich bei Trelleborg bedeckt der *Göraback* ein Torfmoor. An manchen Stellen hat man da den Hügel durchgegraben, um auf den Torf zu kommen. Von älteren und jüngeren Personen, die sich mit dem Torfgraben beschäftigen, habe ich zu erforschen gesucht, ob steinerne Aexte, Pfeilen und dergl., welche dann und wann in andern Torfmooren angetroffen worden sind, auch in dem Torfmoore unter dem *Göraback* gefunden worden seien; aber alle stimmten darin überein, dass sie unter demselben nichts dergleichen wahrgenommen, wohl aber in denjenigen Theilen des Moors, die innerhalb desselben liegen. Dagegen hat man auf dem *Göraback* selbst auf seinen höchsten Höhen 1½ Fuss unter der Oberfläche, thönerne Urnen gefunden, wovon ich zwei erhielt, welche nach andern ähnlichen; zusammen mit steiner-

nen Aesten u. s. w., gefundenen zu urtheilen, mit diesen von einerlei Alter sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die auf dem erwähnten Walle befindlichen Grabhügel von den ältesten Bewohnern des Landes herrühren, und dass, wie mir sehr wahrscheinlich scheint, der Göraback vor der Bevölkerung des Landes aufgeworfen worden ist.

Das Steinpflaster in dem alten Flecken Trelleborg liegt jetzt so niedrig, dass es bei hohem Wasser überschwemmt wird. Dessen ungeachtet hat man an mehreren Stellen in dem Flecken beim Graben etwa 3 Fuss unter der gegenwärtigen Oberfläche ein anderes Steinpflaster gefunden. Dieses alte Pflaster liegt jetzt in oder vielleicht ein wenig unter dem mittleren Spiegel der Ostsee. Dasselbe ist der Fall mit dem Torfmoore unter dem Göraback, und der aus Thon bestehende Boden des Moors liegt noch 2 bis 3 Ellen darunter; das Moor aber ist offenbar in süssem Wasser gebildet, und enthält Stämme, Aeste, Nüsse und Blätter von Eichen, Buchen, Erlen, Birken, Haselstauden und anderen in Schonen wildwachsenden Bäumen und Sträuchern. Wäre dessen Niveau zur Zeit seiner Bildung eben so niedrig, wie jetzt, gewesen, so würden Seetang und andere Seewasser-Producte in das Torfmoor hineingespült und darin verwahrt werden sein. Ausserdem befinden sich in dem Torfmoor auch Süsswasserschnecken, z. B. *Lymnaea*, *Pagudina*, *Cyclas*, u. s. w., welche in der Ostsee selbst, 80 bis 100 Ellen vom Strande, und 2 Fuss tief unter der Oberfläche des Wassers, findet sich ein Torfbet-

21. 2. 1867  
Hofm. 2196  
1910/11

te, welches dem vorhin erwähnten ganz gleich ist. Es enthält nach der von mir gemachten Untersuchung alle die vorhin erwähnten Land- und Süßwasser-Erzeugnisse, und ist also ohne alle Widerrede in süßem Wasser und über dem Niveau des Meeres gebildet; jetzt liegt es weit darunter. Es ist 4—6 Fuss tief und ruht auf blanem Thon. Diese Umstände scheinen mir dazulegen, dass die südliche Spitze von Schonen gesunken ist.“

Dass dieses nicht auf einmal geschehen, sondern allmählig, und noch geschieht, hat Nilsson durch die Bemerkung wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Entfernung von Stafsten von dem nächsten Strande, bei zwei im Jahre 1836 gemachten Messungen, um 380 Fuss kürzer gefunden wurde, als Linné sie, 87 Jahre früher in seiner schonischen Reise angibt. Dies kann unmöglich von Fehlern bei der Messung herrühren, selbst wenn man annehmen wollte, dass die frühere Messung nicht mit besonders grosser Genauigkeit gemacht worden sei.

Senkung  
der grönländ.  
Küste.

Ein ähnliches Phänomen von Senkung hat Pingel \*) an der grönländischen Küste beobachtet. An den nördlichen Küsten oberhalb Disko-Bay ist das Niveau des Landes und der See unverändert, nach Süden aber fängt eine fortwährende Senkung an. Die Grundmauern des sogenannten Castells zu Julianahaab, welches 1776 als Waarenlager diente, und welches damals auf eine hervorstehende Klippe gebaut worden war, sind noch bei sehr niedrigem Wasser auf dem

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 73.

**Trocknen.** Ein Haus zu Vildmansnäss, welches von 1721 bis 1736 von mehreren grönländischen Familien bewohnt wurde, steht jetzt bei der Fluthzeit zum Theil unter Wasser, und bei der Ebbe wird man auf anderen Stellen Ruinen eines grönländischen Hauses gewahr, welches damals über der Oberfläche des Wassers hervorstand.

Bildung  
der Petrefac-  
ten.

Ueber die Bildung von Petrefacten hat Göppert \*) sehr aufklärende Untersuchungen mitgetheilt, durch welche wir nunmehr im Stande sind, sagen zu können, dass wir über ihre Bildung einen richtigen Begriff erlangt haben. Ein Theil von dem, was wir Petrefacten nennen, ist nichts anderes, als unzerstörbare Ueberreste, z. B. die Schalen von Schalenthieren; ein anderer Theil sind Eindrücke organischer Körper, die von Erdmassen umschlossen wurden, welche, gleichwie Formsand, deren Form und Härte angenommen haben. Das Eingeschlossene ist darauf mit wenig Veränderung entweder, in seltenen Fällen, nur eingetrocknet, oder hat allmählig und sehr langsam eine Verwesung erlitten, die sehr unähnlich der ist, welche auf der Erdoberfläche unter dem Einflusse von Licht, Wärme, Luft und Wasser stattfindet, worauf eine harte, kohlenartige, schwarze Masse zurückgeblieben ist, welche die Form beibehalten hat. Hierher gehören die Petrefacten von Farrenkräutern, Samen und harten Früchten, die in der Steinkohlenformation gefunden werden. Ein nicht unbedeutender Theil der in Wasser löslichen Bestandtheile der organischen Körper ist dabei in die umgebende Erd-

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 561.

masse eingesogen worden, und hat darin denselben Veränderungs-Process erlitten, womit die umgebende Erde von der übrig gebliebenen, schwarzen, kohlenartigen Masse durchdrungen ist. Aber noch ein anderer Theil ist mit vollkommener Erhaltung der Form und deutlicher Zeichnung der inneren Textur in einen vollkommen anorganischen Körper verwandelt worden, der fast immer Kieselerde, selten kohlensaure Kalkerde ist. Man findet ganze Holzstämme in chalcedonartigen Quarz verwandelt, wobei jedes Organ des inneren Baues des Holzes deutlich ist, und beim Schleifen und Poliren so deutlich wird, dass man daran mit aller Sicherheit die Textur der vorweltlichen Holzarten studiren kann. Dieser Umstand beruht darauf, dass jedes einzelne Organ der Pflanze der Kieselerde eine verschiedene Farbe gegeben hat.

Göppert hat diese Petrefacten-Bildung nachgemacht und gezeigt, dass man ein Pflanzengebilde durch Kunst in Metalloxyd, Metall, Kieselerde, u. s. w., verwandeln kann, wenn man die Pflanze mit einer Auflösung von einem Metallsalz oder von Kieselfluorwasserstoffsäure durchdringen lässt, darauf die so imprägnirte Pflanze trocknet, und ihre brennbaren Bestandtheile und die flüchtigen Theile des Salzes durch eine vorsichtige Erhitzung zerstört. Von Pflanzen, die mit schwefelsaurem Eisenoxydul getränkt waren, bleibt dann Eisenoxyd zurück, welches nicht allein die äussern Formen der Pflanze, sondern auch deren innere Structur mit bewundernswürdiger Deutlichkeit zeigt. Von Silber und Goldsalzen bleibt das reducirte Metall zurück, und von den mit

Kieselerde durchtränkten Pflanzen ein chalcedonartiges Skelett. Bei der Bildung von Kieselpetrefacten ist wahrscheinlich nicht durch Brennen, sondern durch einen langsamen Verwesungs-Process die organische Substanz weggeschafft worden, mit Zurücklassung der Bestandtheile, welche die Asche ausmachen, und welche nach den verschiedenen Theilen der Gewebe von verschiedener relativer Menge sind, einige enthalten gar kein Eisen, andere mehr oder weniger. Dadurch zeichnen sich die verschiedenen Theile durch verschiedene Farben aus, welche die innere Textur des vergangenen Körpers deutlich ausweisen. Wie die Kieselerde in liquider Form hinzugekommen sein mag, ist wohl nicht leicht zu erklären; sicherlich ist dieses nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure geschehen, sondern wahrscheinlich in Gestalt einer concentrirten Lösung in Wasser. Zwar zeigt sich die Kieselerde entweder ganz unlöslich in Wasser, oder doch nur in einem geringen Grade löslich; in statu nascenti aber, z. B. wenn Schwefelsilicium durch Wasser zersetzt wird, kann sie in solcher Menge aufgelöst werden, dass die Flüssigkeit endlich zu einer Gelée erstarrt. Wahrscheinlich hat die Natur noch andere Wege, um solche concentrirte Lösungen von Kieselsäure in Wasser hervorzubringen. G ö p p e r t fand ausserdem bei seinen Versuchen, dass solche Pflanzen oder Pflanzentheile, die Kalisalz enthalten, sich nicht mit Beibehaltung ihrer äusseren Form und inneren Textur petrificiren lassen, weil der Einfluss des Kali's auf den petrificirenden unorganischen Körper mehr oder weniger die Zerstörung der Form veranlasst, und er lei-



tet hieraus den Umstand ab, dass so wenig dicotyledonische Pflanzen, welche immer reich daran sind, in Kieselerde verwandelt gefunden werden. Göppert hat angeführt, dass er seine Versuche in dieser Beziehung fortsetzen wolle, die vielleicht von wichtigem Einfluss sein können, auch in Beziehung auf das Studium der Pflanzen-Anatomie.

Abstammung  
d. Bernsteins.

Göppert \*) hat ausserdem verschiedene Beobachtungen mitgetheilt, welche die schon lange gehegte Vermuthung bestätigen, dass der Bernstein das veränderte Harz von Pinusarten sei, woraus die Braunkohlen, worin der Bernstein angetroffen wird, entstanden sind.

Erhebungs-  
Krater.

Im Jahresberichte 1835 S. 390 erwähnte ich v. Buch's Idee über die Erhebungs-Krater, so wie der Gegner, die sie gefunden hat, ungeachtet sie so klar und richtig zu sein scheint, dass ich, für meinen Theil, sie zu denjenigen Angaben über Naturverhältnisse rechne, die schon im ersten Augenblick das Gepräge der Wahrheit darbieten. Gegen die Einwürfe, die man dagegen zu machen gesucht hat, ist v. Buch \*\*) mit neuen Gegengründen auf eine überzeugende Weise hervorgetreten. Er hat dabei gezeigt, dass kein Vulkan durch Eruptionen höher wird, mit Ausnahme des Kegels, welcher zu oberst seine Mündung umgibt, die bisweilen von niederfallenden Rapilli's höher wird und, nach Erreichung einer gewissen Höhe, wieder einstürzt und niedriger wird. Dagegen zeigen die aus dem Boden des Meeres auf-

\*) Poggend Ann. XXXVIII, 624.

\*\*) Poggend: Ann. XXXVIII, 169.

steigenden vulkanischen Inseln, in deren Centrum sich öfters ein Krater von vulkanischer Asche ausbildet, dass die Masse eines Vulkans durch eine von unten wirkende Kraft hinauf gehoben werde, was auch oft der Fall ist, ohne dass eine Oeffnung erfolgt, wenn die aufreibende Kraft nicht weiter reicht, oder auf einer anderen Stelle Auswege gefunden hat. Die hauptsächlichsten und am meisten dafür redenden Beweise entlehnt er aus einer von Elie de Beaumont \*) angestellten und beschriebenen Untersuchung des Aetna's. Diese Abhandlung ist eine der schönsten geologischen Arbeiten, worin Gründlichkeit im Forschen, Klarheit in den Ansichten und Schönheit der Darstellung mit einander wetteifern, die Aufmerksamkeit des Lesers zu fesseln. Beaumont hat gezeigt, dass die Bergmasse, welche das ausmacht, was man la Gibbosité (die Kuppel) des Aetna's nennt, von ganz anderer Beschaffenheit ist, als dessen Auswürfe, die alle theils herabgeflossen, theils darüber hinaus geregnet sind, und welche da den Fuss des Berges erhöhen und erweitern, wohin sie durch die Neigung der Bergwände geführt werden. Er hat ferner gezeigt, dass bei jeder grösseren Eruption der Berg von oben herab sternförmig berstet; und dieses Bersten setzt nothwendig eine Erhebung von unten voraus, und ist wahrscheinlich jedesmal von einer bestimmten Erhöhung des Ganzen begleitet. Dagegen zeigen die Ansammlungen um Torre del Filosofo, ein zur Zeit der Römer, vor 1500 bis 2000 Jahren, aufgeführtes steinernes Gebäude,

---

\*) Ann. des Mines, 1836, T. IX, 175, 575.

dass auf den Stellen, wo die ausgeworfenen Massen liegen bleiben können, die Erhöhung während dieser Zeit nicht weiter als bis zu einigen wenigen Meter gediehen ist.

Fortbewe-  
gung von Ge-  
schieben auf  
Eis.

Bekanntlich finden sich in der Schweiz vor dem Ausgang der meisten Thäler Anhäufungen von Geschieben, die den skandinavischen ähnlich sind, von denen man annahm, dass sie durch Wasserfluthen dahin geführt worden, welche im Kleinen der von S e f s t r ö m erwähnten Geröllefluth ähnlich gewesen seien, Charpentier<sup>\*)</sup> hat diese Stein-Ansammlungen näher untersucht. Den meisten Blöcken darin fehlen die Zeichen von Abnutzung und Abrundung, welche die Folge dieser Art von Transport sein müsste, und auch liegen sie nicht nach der Ordnung von Schwere und Grösse, wie es bei ihrer Fortbewegung durch Wasser hätte der Fall sein müssen. Daraus schliesst er, dass sie von den Gletschern herunter geführt worden seien, auf dieselbe Weise, wie die jetzigen Gletscher dergleichen Steinansammlungen von sich lassen, wenn das Eis, welches sie enthält, aufthauet. Dieses mag wahrscheinlich sein. Inzwischen könnte die Bemerkung gemacht werden, dass Wassereruptionen auf so kurzen Abstand, wie hier in Frage kommt, wo die ganze Fluth-Erscheinung nur auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde gereicht hat, nicht grosse Abnutzung zu bewirken vermögen, und, war der fliessende Steinmassenstrom dick, so konnte die Bewegung bewirken, dass in dem Augenblick, wo er stehen blieb, die grösseren Steine auf die Anhäufungen kleinerer

<sup>\*)</sup> Ed. Phil. Journ. XXI, 210.

zu liegen kamen. Dieses zeigen die Geschiebe, welche in unseren Tagen durch den Dransfluss, nach Anschwellung durch Verdampfung mit Eis, welches endlich brach, in und um Martigny herbeigeführt und zerstreuet wurden.

Im Allgemeinen ist man der Meinung, dass die Temperatur der Erdoberfläche in der Urzeit ihrer Existenz viel höher gewesen sei, als sie jetzt ist, und dass sie in jeder besonderen Formationszeit verschieden gewesen sei, in jeder folgenden Formation aber niedriger als in der vorhergehenden. Die Veranlassung zu dieser Vermuthung, die ausserdem a priori aus den plutonischen Ansichten folgt, hat der Umstand gegeben, dass die organischen Körper, deren Ueberreste jetzt in den verschiedenen Formationen angetroffen werden, in den älteren mit den gegenwärtigen tropischen des Erdballs übereinstimmen, und in den jüngern denen gleichen, welche in den immer weiter vom Aequator entfernten Gegenden gefunden werden. Nach ähnlichen Ansichten hat es Elie de Beaumont\*) wahrscheinlich zu machen gesucht, dass während der Periode der Tertiär-Formationen die Mitteltemperatur in Frankreich ungefähr dieselbe gewesen sei, wie jetzt die in Cairo.

Man hat in Paris, am Schlachthause zu Grenelle, auf Kosten der Stadt Paris, einen artesischen Brunnen zu bohren angefangen, welcher bis zu 700 Meter Tiefe getrieben werden soll, im Fall das Wasser nicht früher angetroffen werde. Diese Gelegenheit wird benutzt, die in der Tiefe zunehmende Temperatur zu bestimmen. Die Pariser Tempera-

Erdtemperat-  
turen.

\*) Ed. Phil. Journ. XXI, 206.

tur ist im Mittel 10,8, und in dem Keller des Observatoriums unveränderlich 11,7. Bei 400 Meter Tiefe war die Temperatur den 29. April 1836 Abends 7 Uhr = 23°, 5 C., nach der Messung von Arago \*) mit mehreren besonders für diesen Zweck construirten Thermometern. Danach berechnet Arago, dass die Temperatur für 31,6 Meter, die man tiefer geht, um einen Centigrad steigt, was mit den schon früher gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Dieses Verhalten scheint also nunmehr zu den vollkommen constatirten zu gehören.

Geologische  
Schriften.  
Arbeiten von  
Hisinger.

In Betreff der Geologie des Vaterlandes sind von unserm verdienstvollen und eifrigen Geologen W. af Hisinger zwei Arbeiten geliefert worden. 1) Fortsetzung der Aufzeichnungen in Physik und Geognosie auf Reisen in Schweden und Norwegen \*\*). Sie enthält Zusätze zu den vorhergehenden Angaben, betreffend Jemtland, Herjeådalen, Dalarna, Upland, Södermanland, Nerike, Westmannland, Dalsland, Westergöthland und Götheborgslän, Östergöthland, Småland, Blekinge, Schonen, Gottland und Öland, den Wetteren und dessen Umgebung. Diese Hefte enthalten daneben Bemerkungen über Sandåsar und deren wahrscheinliche Entstehung; eine Aufzählung der geologischen Formationen und Reihen in einem jeden von diesen, welche in Schweden vorkommen; eine Vergleichung der verschiedenen Höhen, auf welchen Petrefacten führende Gebirgsarten vorkommen, die in Jemtland und Dalarna (Osmundsberg) bis etwa zu 1200 schwed. Fuss, in Westergöthland bis 800

\*) L'Institut, N. 211 p. 166.

\*\*) Anteckningar i Fysik och Geognosie etc.

in Ostgothland und Schonen bis 300, auf Gottland bis 206, und Öland bis 126 Fuss über die Meeresfläche gehen. Ueber den 64sten Grad nördlicher Breite finden sich keine Petrefacten führende Gebirgsarten in Schweden. Hierauf folgt ein Verzeichniss der in Schweden gefundenen fossilen Schnecken, dann tabellarische Angaben der Mitteltemperatur auf einer grossen Menge von Stellen in der Luft und in Quellen, so wie die Höhe über der Meeresfläche. Keine von unsern Gruben senkt sich so tief, wie der tiefste Boden der Ostsee, woselbst sie 870 Fuss tief ist. Die Sala-Grube kommt ihm sehr nahe; die Fahlun-Grube aber, ungeachtet sie 1160 Fuss tief von ihrer Oeffnung zu Tage ist, ist um 150 Fuss weniger tief als der Grund der Ostsee. Die Arbeit ist mit 9, theils in Kupfer gestochenen, theils lithographirten Tafeln versehen.

2) *Lethaea Suecica*. Diese enthält die Beschreibungen der in schwedischen Formationen vorkommenden Ueberreste von Thieren und Pflanzen. Diese Arbeit ist in lateinischer Sprache geschrieben, und mit vielen lithographirten Tafeln ausgestattet, die von einem besonders geschickten Zeichner ausgeführt worden sind.

Von ausländischen Schriften, welche beabsichtigen, die Geologie auch denjenigen, welchen sie nicht Hauptstudium ist, zugänglich zu machen, will ich nur die zwei erwähnen, welche mir den Zweck zu erfüllen scheinen,

1) *C. v. Leonhard's Geologie oder Naturgeschichte der Erde, auf allgemein fassliche Weise abgehandelt*. Mit vielen Tafeln und Holzschnitten im Text. — Unter diesem Titel hat Leonhard seine Vorlesungen über Geologie an der Universi-

Arbeiten von  
Leonhard.

tät zu Heidelberg herausgegeben, wovon ich die 5 ersten Hefte erhalten habe. Leonhard hat sich einen Leser vorgestellt, der die Anfangsgründe der Chemie und Mineralogie bedürfe, um in das Gebiet der Geologie einzutreten, und hat daher mit Abhandlung von Verschiedenem aus diesen Wissenschaften angefangen. Man muss jedoch immer gewisse elementare Kenntnisse bei dem voraussetzen, welcher sich in eine gewisse andere Wissenschaft einstudiren will; denn gewöhnlich ist es der Fall, dass diese vorbereitenden Angaben für den, welcher elementare Kenntnisse besitzt, ganz überflüssig, und für den, welcher sie nicht besitzt, unzureichend sind. Inzwischen hat Leonhard, bei jedem von ihm abgehandelten chemischen oder mineralogischen Körper den Vortrag geschlossen mit Angaben über seine geologische Merkwürdigkeit, welche vom Chemiker und Mineralogen vom Fach mit Vergnügen und nicht selten mit Vermehrung der Kenntnisse gelesen werden. Leonhard hat in dieser Arbeit, wie es mir scheint, auf eine befriedigende Weise das schwere Problem gelöst, ein geologisches Lehrbuch zu einer angenehmen und unterhaltenden Lectüre zu machen, die selbst die Aufmerksamkeit des Lesers fesselt, ohne dass dieser ängstlich für deren Zusammenhang zu arbeiten braucht, um dem Verfasser zu folgen, welches Letztere eine gewöhnliche Eigenschaft bei geologischen Arbeiten ist. Man ist allen Dank einem Verfasser schuldig, welcher auf diese Weise eine Wissenschaft nicht bloß leicht zugänglich, sondern ihr Studium auch angenehm macht. Die Abbildungen sind wohl ausgeführt.

2) **W. Buckland's Geology and Mineralogy** Arbeiten von  
Buckland.  
considered with reference to Natural Theology; 2  
Vol., wovon der letztere 69 wohl ausgeführte und  
sehr erläuternde Kupfertafeln und deren speciell  
Erklärung enthält.

Diese Arbeit ist auf folgende Weise veranlasst  
worden: Der Herzog von Bridgewater hatte kurz  
vor seinem Tode in seinem Testamente 8000 Pfund  
Sterling ausgesetzt, zur Ausgabe einer oder mehr  
erer Schriften, über: *Gottes Macht, Weisheit und  
Güte, offenbart in der Schöpfung, welche Schrift  
Beweise enthalten solle, hergenommen aus wissen-  
schaftlichen Quellen, z. B. aus der Bildung der ver-  
schiedensten Natur der Thiere, Pflanzen und Steine;  
dem Vermögen lebender Körper, die von ihnen  
aufgenommenen Nahrungsmittel in Theile von sich  
selbst zu verwandeln; der Gestalt und den davon ab-  
hängenden Fähigkeiten der menschlichen Hand, etc.*  
Dem Präsidenten der Royal Society wurde aufge-  
tragen, die Verfasser zu wählen. Er vertheilte die  
Arbeit unter acht, unter welchen Buckland die  
Geologie wählte und die in Frage stehende Arbeit  
herausgab. Jeder Verfasser erhielt das ganze Ein-  
kommen von dem Verkauf seiner Arbeit. Druck-  
und Publications-Kosten wurden von der testa-  
mentirten Summe bestritten.

Die in Frage stehende Arbeit enthält:

*In der ersten Abtheilung:* Die unorganischen  
Elemente des Mineralreichs und die Disposition  
der Baumaterialien des Erdballs. Viele von den  
letzteren geben, auch in der von heftigen Erdrevo-  
lutionen gestörten Lage und der dadurch veränderten  
Beschaffenheit, welche sie zeigen, zahlreiche  
Beweise ab von einem gewissen Voransetzen wich-



tiger Zwecke, welche, ohne diese Revolutionen und diese Modificationen der Erdbau-Materialien, unwiderbringlich verloren wären, und welche hauptsächlich auf den Zustand des Menschengeschlechts einwirken.

*Die zweite Abtheilung* bezieht sich auf die Theorien, durch welche man die Entstehung der Welt zu erklären versucht, mit der Annahme von allmählig erfolgenden Entwicklungen und Veränderungen zu stets grösserer Vollkommenheit, und durch den Uebergang der organischen Körper von weniger zu mehr ausgebildeten Arten, wobei Buckland darlegt, dass die geologischen Erscheinungen auf eine entscheidende Weise im Gegensatz gegen eine solche Ansicht seien.

*Die dritte und ausführlichste Abtheilung* handelt die von der Geologie aufgedeckten organischen Ueberreste einer vergangenen Welt ab.

Die Arbeit ist mit völliger Sachkenntniss und mit Gründlichkeit und Klarheit ausgeführt. Ich kenne keine einzige Schrift, welche sich so für einen gebildeten Mann eignet, der sich einen Begriff von dem machen will, was Geologie ist, und zu was sie sich in unserer Zeit entwickelt hat. Kein Leser wird durch das Studium dieser Arbeit ein Geolog, weil sie alle Details bei Seite lässt, und sich nur mit grösseren Fragen der Wissenschaft beschäftigt. Aber der, welcher sie mit Aufmerksamkeit durchgeht, weiss mit Klarheit, von was die Geologie handelt, und wie grossen Werth sie als Gegenstand menschlicher Forschung hat. Auf der ersten im 2ten Theile befindlichen Tafel hat Buckland die Gegenstände geologischer Forschungen abgebildet, so wie sie nach unseren An-